

FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

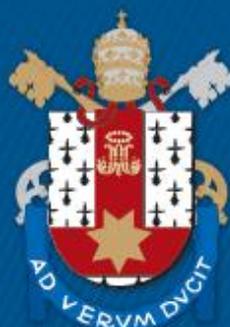
RICARDO AUGUSTO ZANOTTO RAZERA

**DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DA PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO DE SILÍCIO DE
CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO**

Porto Alegre

2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DA PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO
DE SILÍCIO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR
SELETIVO**

RICARDO A. Z. RAZERA

Bacharel em Física

Engenheiro Físico

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Janeiro, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DA PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO DE SILÍCIO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO

Ricardo Augusto Zanotto Razera

Bacharel em Física

Engenheiro Físico

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Moehlecke

CO-ORIENTADOR: Profa. Dra. Izete ZanESCO

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto: “Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação”, convênio Eletrosul nº1110140010.

**Porto Alegre
Janeiro, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO E ANÁLISE DA PASSIVAÇÃO COM DIÓXIDO DE SILÍCIO DE CÉLULAS SOLARES COM CAMPO RETRODIFUSOR SELETIVO

CANDIDATO: RICARDO AUGUSTO ZANOTTO RAZERA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. ADRIANO MOEHLECKE - ORIENTADOR

DRA. IZETE ZANESCO - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DR. HENRI IVANOV BOUDINOV - DO INSTITUTO DE FÍSICA - UFRGS
DR. RICARDO MEURER PAPALÉO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

*"Nobody ever figures out what life
is all about, and it doesn't matter.
Explore the world. Nearly
everything is really interesting if
you go into it deeply enough."
(Richard P. Feynman)*

AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer o Prof. Dr. Adriano Moehlecke e a Profa. Dra. Izete Zanescio pela orientação durante a pesquisa, pelas diversas discussões em relação à interpretação dos resultados obtidos, pela ajuda na formalização da linguagem utilizada e pela confiança depositada no bolsista durante a execução deste trabalho. Um agradecimento especial também é dedicado ao Dr. Moussa Ly e ao Dr. Sérgio Boscato pela paciência e mentoria que prestaram ao bolsista em relação aos métodos utilizados nos experimentos deste trabalho. Seus ensinamentos jamais serão esquecidos.

O apoio e o companheirismo dos colegas José Model, Thaís Crestani e Jéssica de Aquino também foram centrais para o bom andamento do projeto.

O bolsista também gostaria de agradecer a ELETROSUL pelo projeto de P&D intitulado “Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com Pasta de Alumínio e Passivação”, que possibilitou a existência de uma bolsa para execução deste projeto de mestrado.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	11
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1. Introdução.....	17
1.2. Justificativa.....	20
1.3. Objetivos.....	21
2. CÉLULAS SOLARES: CONCEITOS E TECNOLOGIAS DE FABRICAÇÃO.....	23
2.1. Células Solares: Conceitos Básicos.....	24
2.1.1. Tensão de Circuito Aberto	30
2.1.2. Corrente de Curto-Circuito.....	32
2.1.3. Tempo de Vida.....	32
2.1.4. Recombinação de Superfície	35
2.2. Oxidação Térmica.....	39
2.2.1. O modelo de Deal-Grove	40
2.2.2. Oxidação com cloro.....	44
2.2.3. Oxidação de Superfícies Altamente Dopadas	46
2.3. Passivação de superfícies com SiO₂.....	47
3. CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES E DOS FILMES DE SiO₂.....	51
3.1. Resposta Espectral	51
3.2. Tempo de Vida dos Portadores Minoritários e Velocidade de Recombinação de Superfície.....	53
3.3. Fundamentos de Elipsometria.....	57
3.3.1. Reflexão de Luz por uma Superfície	60
3.3.2. Modelos para Funções Ópticas	64
4. MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1. Decaimento da Fotocondutividade.....	69

4.2. Elipsometria.....	71
4.3. Curva I-V e Resposta Espectral.....	72
4.4. Metodologia para Teste de Limpeza do Tubo de Oxidação com Trans-LC e para Avaliação da Passivação dos Filmes de SiO ₂ em Lâminas de Silício sem Regiões Dopadas.....	72
4.5. Processo de Fabricação das Células Solares Passivadas com SiO ₂	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1. Avaliação da Limpeza dos Fornos de Oxidação com Trans-LC e do Efeito da Oxidação no Tempo de Vida dos Portadores Minoritários.....	79
5.2. Dependência da Passivação com SiO ₂ com o Tempo e Temperatura de Oxidação.....	81
5.2.1. Temperatura de Oxidação	81
5.2.2. Tempo de Oxidação	86
5.3. Otimização do Filme Antirreflexo.....	93
5.4. Características Elétricas de Células Solares com e sem SiO ₂	94
6. CONCLUSÕES	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Ilustração de como elétrons e lacunas gerados podem produzir uma corrente elétrica (GREEN, 1992)..... 18
- Figura 2.1. Ilustração dos defeitos causados pelas ligações pendentes na superfície do Si (ligações no topo da estrutura). (BOWDEN; HONSBURG).....24
- Figura 2.2. (a) Diagrama de bandas de semicondutores tipo p e tipo n uniformemente dopados. (b) Diagrama de bandas de uma junção p-n. Também estão indicados o campo elétrico resultante e as correntes presentes na região de depleção (SZE; NG, 2006).24
- Figura 2.3. Relação entre corrente e tensão elétrica de uma junção p-n, em unidades arbitrárias.26
- Figura 2.4. Comparação entre a curva IV de um diodo iluminado e no escuro, em unidades arbitrárias. Os pontos de máxima potência, I_{mp} e V_{mp} , de curto-circuito, I_{sc} , e de circuito aberto, V_{oc} , também estão indicados.28
- Figura 2.5. Efeitos das resistências (a) em série, R_s , e (b) em paralelo, R_{sh} , nas curvas IV de células solares. Note que a curva foi invertida em relação ao eixo x para facilidade de visualização, como de costume na análise de curvas IV de células solares. (LUQUE; HEGEDUS, 2003)..... 31
- Figura 2.6. Mecanismos de recombinação em semicondutores. E_t é a energia do estado que participa na recombinação SRH. E_c e E_v são os limites inferior da banda de condução e superior da banda de valência, respectivamente.33
- Figura 2.7. Gráfico da Eq. (2.27) em função de S_p . Os parâmetros utilizados são $W_p = 200\mu m$, $D_n = 30cm^2/s$, $\tau_b = 1\mu s$ ($L_n = 54,8\mu m$; curva roxa) e $\tau_b = 100\mu s$ ($L_n = 548\mu m$; curva azul).38
- Figura 2.8. Diagrama dos fluxos de gás oxidante durante a oxidação (CAMPBELL, 2008).40
- Figura 2.9. Coeficiente de taxa parabólica, B, e linear, B/A, em função da concentração de HCl durante a oxidação (CAMPBELL, 2008).46
- Figura 2.10. Coeficientes de taxas de oxidação em função da concentração de fósforo, para oxidação seca a $T = 900^\circ C$ (DEAL; SKLAR, 1965)..... 47
- Figura 2.11. Efeito da oxidação térmica na distribuição de dopantes no Si e no SiO_2 . O fósforo é um exemplo de dopante com $m > 1$ e baixa difusividade no

óxido. O boro é exemplo de dopante com $m < 1$ e baixa difusividade no óxido (CAMPBELL, 2008).	48
Figura 3.1. Coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton para o Si e o GaAs (LUQUE; HEGEDUS, 2003).	52
Figura 3.2. Decaimento típico de minoritários após um pulso de radiação gaussiano incidir na amostra (com $\tau b = 100 \mu s$ e $S = 106 \text{ cm/s}$) em $0,5 \mu s$. O tempo de vida em função do tempo pode ser obtido desse gráfico analisando a inclinação da curva em cada instante.	56
Figura 3.3: Reflexão e transmissão de luz por uma superfície (situada em $z=0$). O meio superior possui índice de refração n_1 e o inferior possui índice de refração n_2 (TOMPKINS; IRENE, 2005).	60
Figura 3.4: Refletância em função do ângulo de incidência para luz s-polarizada, R_s , p-polarizada, R_p , e não polarizada, R_n . Também está indicado o ângulo de Brewster, θ_B (FUJIWARA, 2007).	62
Figura 3.5: Reflexão e transmissão de luz por um filme fino depositado em um substrato (FUJIWARA, 2007).	63
Figura 3.6: Diferentes tipos de polarização causadas por um campo elétrico sobre um material. Cada tipo de polarização apresenta um modo diferente de vibração dos átomos, com frequências de ressonâncias diferentes (FUJIWARA, 2007).	65
Figura 4.1: Sistema de medição de tempo de vida dos portadores de carga minoritários com a técnica de decaimento da fotocondutividade.	69
Figura 4.2: Estrutura final da célula solar produzida neste trabalho.	75
Figura 5.1: Tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito em função da temperatura de oxidação.	83
Figura 5.2: Relação entre os valores medidos de V_{oc} e τ para as diferentes temperaturas de oxidação.	84
Figura 5.3: (a) Resposta espectral, (b) refletância e (c) eficiência quântica interna de três células oxidadas em diferentes temperaturas.	86
Figura 5.4: Eficiência quântica interna em função da temperatura de oxidação para comprimentos de onda de 400 e 1000 nm.	86
Figura 5.5: Tensão de circuito aberto e corrente de curto-circuito em função do tempo de oxidação.	88

- Figura 5.6: Relação entre os valores medidos de V_{oc} e τ para diferentes tempos de oxidação. 90
- Figura 5.7: (a) Resposta espectral, (b) refletância e (c) eficiência quântica interna para quatro tempos de oxidação diferentes. 92
- Figura 5.8: (a) Resposta espectral, (b) refletância e (c) eficiência quântica interna das células com filmes AR de 10 e 25 nm. 94
- Figura 5.9: Curvas J-V das duas células solares mais eficientes com e sem SiO_2 . Os demais parâmetros de fabricação não foram alterados, exceto pela espessura do filme de TiO_2 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores dos coeficientes A e B referentes a oxidação de Si (100). O valor não nulo de t_0 para oxidação seca é usado para compensar o crescimento acelerado de óxidos finos. Valores retirados da referência (CAMPBELL, 2008).....	43
Tabela 4.1: Processo de oxidação das lâminas de silício, incluindo a etapa de limpeza do tubo.....	73
Tabela 4.2: Parâmetros dos processos para obtenção de óxidos espessos, com TLC durante a oxidação.....	73
Tabela 4.3: Parâmetros dos processos para obtenção de óxidos finos com limpeza inicial, sem TLC durante a oxidação.	74
Tabela 4.4: Sequência de processos realizados para fabricação das células solares deste trabalho.....	76
Tabela 5.1: Medidas do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para as lâminas de silício FZ e Cz que foram oxidadas segundo os processos apresentados na Tabela 4.2. O nível de injeção foi de 10^{15} cm^{-3}	79
Tabela 5.2: Medidas de tempo de vida dos portadores de carga minoritários para as lâminas de silício FZ e Cz que foram oxidadas segundo os processos apresentados na Tabela 4.3. O nível de injeção foi de 10^{15} cm^{-3}	81
Tabela 5.3: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO_2 térmico em função da temperatura de oxidação. O tempo de oxidação foi de 7 min. A espessura, medida por elipsometria, também é mostrada. .	82
Tabela 5.4: Tempos de vida inicial e pós-oxidação medidos para lâminas oxidadas com diferentes temperaturas de oxidação e com $t_{oxi} = 7 \text{ min}$	84
Tabela 5.5: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO_2 térmico em função do tempo de oxidação. A temperatura de oxidação foi de 800 °C. As espessuras, medidas por elipsometria, também são mostradas.....	87
Tabela 5.6: Tempos de vida inicial e pós-oxidação medidos para lâminas processadas com diferentes tempos de oxidação e temperatura de oxidação de 800 °C.....	89

- Tabela 5.7: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO_2 térmico em função do tempo de oxidação, com temperatura de oxidação fixa em $860\text{ }^\circ\text{C}$93
- Tabela 5.8: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO_2 térmico em função da espessura do filme AR de TiO_2 , com temperatura de oxidação fixa em $800\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de oxidação fixo em 45 min.93

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AM1,5G	Massa de ar 1,5 global	-
AR	Antirreflexo	-
D	Constante de difusão	cm ² /s
E _c	Energia da banda de condução	eV
E _f	Energia do nível de Fermi	eV
E _g	Energia de <i>gap</i>	eV
EQE	Eficiência quântica externa	-
EQI	Eficiência quântica interna	-
E _v	Energia da banda de valência	-
FF	Fator de forma	-
G	Irradiância solar	W/m ²
I _{sc}	Corrente de curto-circuito	mA
J _{mp}	Densidade de corrente em máxima potência	mA/cm ²
J _{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito	mA/cm ²
λ	Comprimento de onda	nm
η	Eficiência	%

n	Concentração de elétrons	cm ⁻³
PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>	-
p	Concentração de lacunas	cm ⁻³
RCA	Radio Corporation of America	-
RE	Resposta espectral	A/W
RF	Radiofrequência	-
Si-Cz	Silício Czochralski	-
SRH	<i>Shockley–Read–Hall</i>	-
S	Velocidade de recombinação de superfície	cm/s
τ	Tempo de vida dos portadores de carga minoritários	μ s
t _{oxi}	Tempo de oxidação	min
T _{oxi}	Temperatura de oxidação	°C
V _{mp}	Tensão de máxima potência	V
V _{oc}	Tensão de curto-circuito	V
W	Espessura da lâmina	μ m

RESUMO

RAZERA, Ricardo A. Z.. **Desenvolvimento e Análise da Passivação com Dióxido de Silício de Células Solares com Campo Retrodifusor Seletivo**. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A passivação das superfícies de células solares é importante para a redução da taxa de recombinação de pares elétron-lacuna e, conseqüentemente, para o aumento de eficiência. O objetivo deste trabalho foi analisar a qualidade da passivação obtida com oxidação térmica de lâminas de silício grau solar e células solares com base p e campo retrodifusor seletivo, produzindo filmes finos de SiO₂. Primeiramente, foi analisada a dependência do tempo de vida dos portadores de carga minoritários com o tempo e temperatura de oxidação para oxidações com e sem adição de cloro. Medidas de curva I-V e resposta espectral foram realizadas para determinar a influência dos parâmetros de oxidação nas características elétricas de células solares. Os resultados relacionados à limpeza do tubo de oxidação mostraram que a introdução de cloro durante a oxidação foi capaz de evitar a diminuição do tempo de vida dos portadores minoritários para lâminas de silício tipo Czochralski para temperaturas de processo maiores que 1000 °C. Em relação a passivação atribuída ao óxido, foi observado que o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários aumenta para óxidos mais espessos. O tempo e a temperatura de oxidação que resultaram em maiores eficiências foram de 45 min e 800 °C, apresentando uma camada de SiO₂ nas faces frontal e posterior de 53 nm e 10 nm, respectivamente. A melhor célula solar com campo retrodifusor seletivo e com passivação de SiO₂ apresentou $J_{sc} = 36,0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 598,6 \text{ mV}$ e $FF = 0,777$, correspondendo a uma eficiência de 16,8 %.

Palavras-Chaves: células solares de Si, oxidação térmica de Si, passivação de células solares.

ABSTRACT

RAZERA, Ricardo A. Z.. **Development and Analysis of the Surface Passivation of Solar Cells with Silicon Dioxide and Selective Back Surface Field**. 2017. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The passivation of silicon solar cell surfaces is important for reducing the recombination rate of electron-hole pairs and, consequently, for improving efficiency. The goal of this work was to analyze the passivation quality obtained with thermal oxidation of solar grade silicon wafers and of solar cells with type p base and selective back surface field, producing thin films of SiO₂. First, the dependence of minority carrier lifetime on oxidation time and temperature with and without the addition of chlorine was analyzed. I-V curves and spectral response measurements were conducted to determine the influence of oxidation parameters on the solar cells electrical characteristics. The results related to the oxidation furnace cleaning showed that introducing chlorine during oxidation it was possible to avoid the decline of minority carrier lifetime for silicon of Czochralski type and temperatures higher than 1000 °C. As regarded to the oxide passivation, it was observed that the effective minority carrier lifetime increases for thicker oxides. The oxidation time and temperature that resulted in the highest efficiencies were 45 min and 800 °C, resulting in oxide thicknesses on the front and back surfaces of 53 nm and 10 nm, respectively. The best solar cell with selective back surface field and SiO₂ passivation presented $J_{sc} = 36.0 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 598.6 \text{ mV}$ and $FF = 0.777$, corresponding to an efficiency of 16.8 %.

Keywords: silicon solar cells, Si thermal oxidation, solar cell passivation.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Células solares são dispositivos que convertem energia irradiada pelo Sol diretamente em energia elétrica. O modo como as células solares produzem energia elétrica é completamente diferente do modo "usual", que o ser humano inventou no final do século XIX.

Em poucas palavras, o modo usual se baseia em fazer uma turbina girar. Essa turbina, por sua vez, movimenta uma bobina numa região com campo magnético e, assim, produz energia elétrica a partir da energia mecânica da turbina. O que faz a turbina girar é o que especifica o tipo da fonte de energia. Energia hidroelétrica, por exemplo, usa a queda da água de uma represa. Energia eólica usa o vento. Energia termoelétrica (assim como a nuclear) utiliza o calor da queima de um combustível para aquecer água até altas pressões, pressionando as pás da turbina. Em todos esses casos, alguma outra forma de energia foi transformada em energia mecânica que, então, foi transformada em energia elétrica. Diz-se assim que estas fontes de energia são formas indiretas de produção de energia elétrica¹.

¹ É interessante pensar que, na verdade, todas estas formas de energia são providas pelo Sol (com exceção da energia nuclear). Nas centrais hidroelétricas, a água cai de uma certa altura e entrega energia para a turbina, mas o que faz a água evaporar e voltar para o lugar mais alto é o calor do Sol. O que faz o ar da atmosfera se movimentar e produzir ventos para os parques eólicos são as diferenças de temperatura e pressão produzidas pelo calor do Sol. Ou seja, toda energia que chega na Terra vem do Sol. A única exceção são os materiais radioativos usados em usinas nucleares, que foram produzidos pela irradiação de nêutrons vindos do espaço, tendo estes sido produzidos em outras estrelas.

Células solares, por outro lado, realizam este processo de forma direta: é a própria energia da radiação solar incidente no dispositivo que é transformada em energia elétrica. O mecanismo de funcionamento destes dispositivos é bastante mais complexo, pois envolve a tecnologia de semicondutores, como o silício, e se baseia no chamado efeito fotovoltaico.

Ao iluminarmos um material semicondutor, fazemos com que alguns dos seus elétrons absorvam a energia da radiação e sejam desprendidos dos átomos onde estavam, deixando os seus lugares desocupados (chamados de lacunas). Depois disso, dois cenários podem acontecer: 1) o elétron retorna para o seu lugar e perde sua energia (i.e., recombina com a lacuna) ou 2) ele é separado da lacuna por algum campo elétrico (normalmente formado introduzindo impurezas no semicondutor) e mantém a energia que absorveu, como mostra a Figura 1.1.

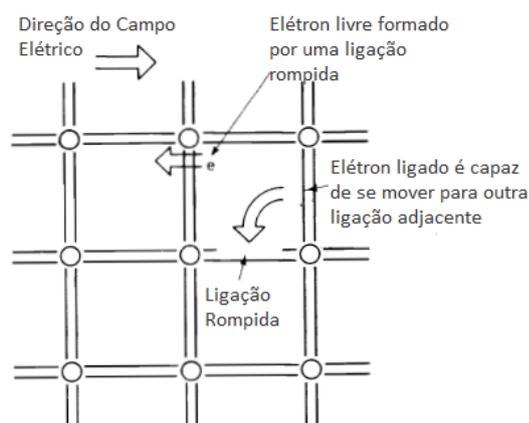


Figura 1.1. Ilustração de como elétrons e lacunas gerados podem produzir uma corrente elétrica (GREEN, 1992).

No primeiro caso, a energia incidente no dispositivo não pôde ser aproveitada. Mas, no segundo, o elétron consegue manter a energia e passa a produzir uma corrente elétrica (assim como a lacuna que ele deixou para trás). Se este material for conectado em algum outro dispositivo, como uma lâmpada, a corrente elétrica gerada pelos elétrons e lacunas será capaz de alimentar o dispositivo (isto é, ligar a lâmpada). Desta forma, a energia solar foi convertida em energia elétrica.

Obviamente, deseja-se gerar o máximo de energia possível. Portanto, diversos recursos são utilizados para diminuir os efeitos indesejados, como

recombinações. Assim, a engenharia de todo o processo de fabricação das células tem os seguintes desafios principais:

1. Maximizar a quantidade de pares elétron-lacuna gerados. Sempre existe alguma fração da radiação incidente que será refletida pela superfície do material ou que o atravessará sem nenhuma interação e, portanto, não será aproveitada. Deseja-se reduzir este efeito tanto quanto possível;
2. Fazer com que todos os pares elétron-lacuna gerados sejam aproveitados, diminuindo ao máximo a quantidade de recombinações;

Cada um desses problemas possui uma maneira de ser (parcialmente) contornado. Para o item 1, por exemplo, utilizam-se filmes antirreflexo, que são filmes finos depositados no topo das células solares e que são capazes de diminuir a quantidade de radiação refletida em até três vezes. O item 2, por sua vez, pode ser reduzido com o procedimento de passivação de superfícies, que é o foco deste trabalho. Um dos desafios envolvidos com a passivação das superfícies é que, devido a tendência do mercado de reduzir a espessura da lâmina de silício, a superfície posterior da célula passa a se tornar um local de recombinação mais importante, que degrada o funcionamento da célula e, portanto, precisa ser passivado. Esse é o tópico abordado neste trabalho.

Além dos itens descritos acima, existe outro desafio extremamente importante para a fabricação de células solares: a redução do custo. Apesar do apelo ambiental oferecido por esta tecnologia, a produção de energia elétrica a partir de energia solar deve ser economicamente viável em relação às demais formas de produção de energia elétrica. A quantidade fundamental de interesse para a tecnologia é, assim, uma medida que leva em consideração o custo e a eficiência das células. Esta quantidade é o preço de 1 W de potência produzida pela tecnologia fotovoltaica (PV, do inglês *photovoltaics*).

Para tornar esse preço o menor possível, deve-se maximizar a eficiência das células e minimizar o custo de produção. No intuito de manipular essas duas quantidades (eficiência e custo), diferentes tecnologias de fabricação de células solares já foram e estão sendo propostas. As principais tecnologias, que dominam o

mercado atual de células solares (IEA-PVPS, 2015), são as de silício monocristalino, que é o foco deste trabalho, e multicristalino.

A segunda tecnologia é a de filmes finos de, por exemplo, CdTe. As células solares de filmes finos propõem a redução de custo por meio da redução da quantidade de material utilizado nas células. Em contrapartida, no entanto, perde-se eficiência nessas células devido à exiguidade de material absorvedor. Apesar desse problema, a tecnologia apresentou progressos importantes e existe uma indústria investindo na fabricação desse tipo de célula em alta escala.

A terceira é a tecnologia que representa uma linha de pensamento que propõe transpassar os limites físicos de eficiência das células solares de Si. Para tal, estruturas mais complexas foram elaboradas, como células *tandem*, células de *hot carriers* e outras. Uma alta eficiência de 44,7% já foi alcançada com uma célula *tandem* (DIMROTH et al., 2014), o único tipo de estrutura de terceira geração de PV que obteve sucesso até este momento. No entanto, o preço desse dispositivo e as condições necessárias para o seu uso impossibilitam a sua utilização em larga escala.

Apesar do surgimento de novas propostas para a tecnologia PV, muitos autores (o autor deste trabalho incluso) acreditam que a tecnologia "convencional" de PV ainda possuirá muito espaço no mercado por muito tempo. Isto é devido, em parte, ao vasto domínio da tecnologia de silício pela indústria, além da excelente relação custo-eficiência obtida com silício.

1.2. Justificativa

A importância da passivação das superfícies de células solares se tornou evidente ainda nos anos 90, quando o recorde de eficiência de 25 % para células solares de Si foi alcançado (CONTRERAS et al., 2007). Um dos principais motivos para o alcance desse recorde foi a forma de passivação que a estrutura da célula utilizava, que consistia de filmes finos de SiO₂ térmico em ambas faces.

Porém, essa estrutura de célula foi fabricada utilizando diversos métodos que, em geral, não são utilizados na indústria atual. Isso é devido ao fato de as células solares industriais serem fabricadas de forma a otimizar a relação entre eficiência e custo de produção e, como consequência, possuem estruturas diferentes daquelas produzidas em laboratório. As eficiências das células solares da indústria estão, geralmente, entre 15 e 20 %. A estrutura mais comum atualmente utiliza base p , emissor n , passivação frontal com SiN_x e passivação posterior com campo retrodifusor de Al. Os contatos são formados por serigrafia. Essa estrutura pode ser fabricada em larga escala, permitindo volumes de produção da ordem de 10.000 células por hora.

Atualmente, a indústria está tendendo a usar lâminas de Si cada vez mais finas, no intuito de reduzir o custo de matéria prima das células solares comerciais. Essa redução da espessura traz consigo novos problemas para a fabricação das células, relacionadas, principalmente, com a passivação da face posterior e o problema de abaulamento das lâminas no processo de queima das pastas metálicas durante o processo de serigrafia. O problema de abaulamento força uma mudança de estrutura na face posterior da célula, onde o contato metálico posterior não é mais depositado em toda a área da célula, sendo substituído por uma malha metálica. Porém, essa substituição torna necessária a passivação da face posterior. É essa passivação que filmes finos de SiO_2 térmico podem prover e que, portanto, será estudada neste trabalho.

1.3. Objetivos

A partir das considerações feitas anteriormente, o objetivo deste trabalho é analisar a qualidade da passivação das faces frontal e posterior de células solares com campo retrodifusor seletivo por meio de filmes finos de SiO_2 térmico.

Nessa perspectiva, os objetivos deste trabalho são, especificamente:

- (1) Verificar a efetividade dos processos de limpeza de tubos de oxidação para a qualidade dos filmes formados;

- (2) Examinar a influência dos filmes de SiO_2 no tempo de vida efetivo dos portadores minoritários em lâminas de Si-Cz, tipo p, grau solar;
- (3) Avaliar a influência da temperatura e do tempo de oxidação na passivação proporcionada por SiO_2 .

A inovação deste trabalho está centrada na análise da influência de parâmetros do processo de oxidação, especificamente tempo e temperatura, em características como o tempo de vida dos portadores de carga minoritários, a eficiência quântica e os parâmetros elétricos de células solares com campo retrodifusor seletivo, processadas em lâminas de Si tipo Cz e grau solar. Além disso, o trabalho analisa a eficácia do composto trans-dicloroetileno (Trans-LC) para limpeza de tubos de oxidação, o que não foi realizado, ainda, no Brasil.

2. CÉLULAS SOLARES: CONCEITOS E TECNOLOGIAS DE FABRICAÇÃO

Existem duas funções exercidas pelos filmes finos depositados (ou crescidos) em células solares. A primeira é a redução da quantidade de radiação refletida, aumentando a quantidade de pares elétron-lacuna gerados. Filmes que apresentam este efeito são chamados filmes antirreflexo (AR).

A segunda função é a passivação das superfícies da célula solar. Passivar uma superfície significa diminuir a quantidade de defeitos e/ou impurezas em tal superfície. A importância da passivação é devido ao fato de que defeitos na rede cristalina são uma das principais causas da diminuição no tempo de vida dos portadores de carga minoritários. A diminuição do tempo de vida, por sua vez, está relacionada ao aumento da taxa de recombinação, o que significa que menos elétrons irão contribuir para a corrente elétrica gerada pela célula, e assim a eficiência da célula será reduzida.

Hoje, é possível diminuir bastante a quantidade de defeitos no interior da rede cristalina do silício. Porém, essa rede é finita e, portanto, possui superfícies. As superfícies representam uma interrupção brusca da rede cristalina e, assim, comportam-se como uma região que contém muitos defeitos, principalmente as chamadas *dangling bonds* ("ligações pendentes", ilustradas na Figura 2.1). É para diminuir a quantidade desses defeitos que a passivação das superfícies da célula solar se torna necessária.

Apesar de as equações referentes ao funcionamento das células solares de silício monocristalino já possuírem solução analítica há bastante tempo, uma breve descrição dos princípios de funcionamento dos dispositivos será realizada primeiramente.



Figura 2.1. Ilustração dos defeitos causados pelas ligações pendentes na superfície do Si (ligações no topo da estrutura) (BOWDEN; HONSBURG).

2.1. Células Solares: Conceitos Básicos

A maioria das células solares é constituída de uma junção $p-n$. Uma junção $p-n$ é uma interface de materiais com diferentes níveis de Fermi, um com nível de Fermi acima do nível intrínseco (lado n) e outro abaixo (lado p), como mostrado na Figura 2.2 (a). A causa dos níveis de Fermi destes materiais não estarem no centro do gap é justamente a dopagem do silício. Na interface dos dois materiais, os elétrons do lado n próximos da região da junção se recombinam com as lacunas do lado p , até que os níveis de Fermi se alinhem, como na Figura 2.2 (b).

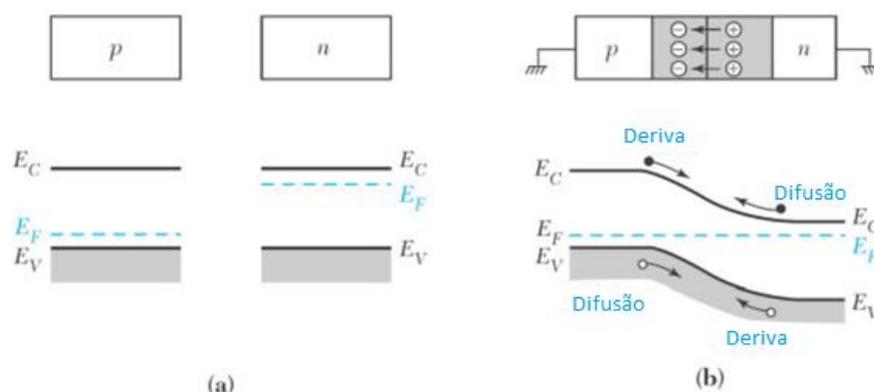


Figura 2.2. (a) Diagrama de bandas de semicondutores tipo p e tipo n uniformemente dopados. (b) Diagrama de bandas de uma junção $p-n$. Também estão indicados o campo elétrico resultante e as correntes presentes na região de depleção (SZE; NG, 2006).

Na Figura 2.2 (b), nota-se que as bandas do material foram forçadas a se curvar para que os níveis de Fermi de cada lado se alinhassem. Essa curvatura corresponde a uma diferença de potencial. Microscopicamente, o campo elétrico é resultado da formação de íons positivos quando os elétrons deixam o lado n e íons negativos quando as lacunas deixam o lado p . Essa região possui uma grande quantidade de cargas *fixas* (íons), mas pouca quantidade (muitas vezes desprezível)

de cargas móveis (elétrons e lacunas), pois o campo elétrico formado retira rapidamente quaisquer portadores minoritários e majoritários que estejam ali presentes. Esta região é chamada zona de depleção. Por outro lado, nas regiões n e p , fora da zona de depleção, existem ambos portadores de carga, elétrons e lacunas, mas nenhuma carga fixa resultante.

A partir destas definições pode-se ver que existem duas correntes na zona de depleção. Uma corrente é de difusão, causada pela diferença de concentração de elétrons e lacunas nos lados n e p , respectivamente (corrente causada por portadores majoritários). A outra é de deriva, causada pelo campo elétrico na zona de depleção, que movimenta os elétrons do lado p para o lado n e lacunas do lado n para o p (corrente causada por portadores minoritários). O equilíbrio na junção se dá quando as correntes de difusão e de deriva são iguais, fazendo com que não haja corrente resultante.

Com essa condição, então, pode-se deduzir quanto larga a zona de depleção deve ser para que a corrente de difusão seja pequena o suficiente para se igualar à de deriva. A largura, W , obtida por esse procedimento é dada por (SZE; NG, 2006):

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon (N_A + N_D)}{q N_A N_D} (V_{bi} - V_a)} \quad (2.1)$$

onde ε é a permissividade elétrica do silício, q é a carga do elétron, N_A (N_D) é a concentração de aceitadores (doadores) no lado p (n), V_{bi} é a *built-in voltage* da junção (tensão correspondente ao campo elétrico na zona de depleção) e V_a é a tensão aplicada no dispositivo (positiva no sentido de p para n).

Pode-se ver por meio da Eq. (2.1) que, ao aplicar uma tensão positiva (i.e., $V_a > 0$), a largura da zona de depleção é reduzida. Nessa situação, então, a corrente de difusão é aumentada drasticamente, mas a corrente de deriva *não* se altera apreciavelmente, pois esta é relacionada aos portadores minoritários que são gerados próximos à zona de depleção. Portanto, a junção começa a conduzir

corrente (de difusão, no sentido p para n) e não se encontra mais num estado de equilíbrio termodinâmico.

Por outro lado, se for aplicada uma tensão negativa ($V_a < 0$), a largura da zona de depleção aumenta. Isto faz com que a corrente de difusão diminua, novamente sem alterar sensivelmente a corrente de deriva. Portanto, nesta situação, a corrente que atravessa o dispositivo é muito próxima de zero, pois a corrente de deriva é dada por portadores minoritários, que estão em concentrações muitas ordens de grandeza menor. Além disso, esta pequena corrente é no sentido reverso, de n para p . Esta corrente é chamada corrente de saturação. Um gráfico típico da relação I-V de uma junção p - n está mostrado na Figura 2.3.

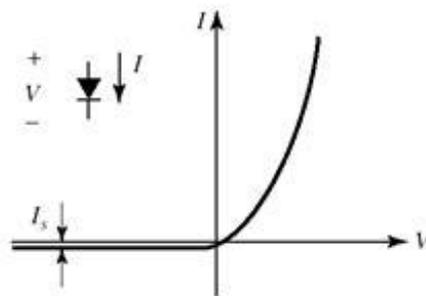


Figura 2.3. Relação entre corrente e tensão elétrica de uma junção p - n , em unidades arbitrárias.

O princípio de funcionamento de uma célula solar está associado à discussão anterior sobre a curva I-V de uma junção p - n . Quando radiação eletromagnética incide sobre a junção, muitos elétrons são excitados da banda de valência para a de condução (em ambos os lados da junção). Supondo então que a concentração de portadores majoritários em cada lado seja igual a concentração de dopantes, que pode ser, por exemplo, da ordem de 10^{14} cm^{-3} no lado p e 10^{20} cm^{-3} no lado n , e usando a equação referente ao equilíbrio termodinâmico,

$$np = n_i^2 \approx 10^{20} \text{ cm}^{-6} \quad (2.2)$$

(para silício, onde $n_i \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ em $T = 300 \text{ K}$), pode-se encontrar a concentração de portadores minoritários. Assim, no lado p haverá 10^6 cm^{-3} elétrons e no lado n haverá 1 cm^{-3} lacuna.

Supondo agora que a radiação solar incidente no dispositivo seja capaz de gerar, por exemplo, 10^{13} pares elétron-lacuna por cm^3 , a concentração de minoritários aumenta em *muitas* ordens de grandeza, mas a de majoritários não sofre grandes alterações:

$$n_p = 10^6 \rightarrow n_p = 10^6 + 10^{13} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (2.3)$$

$$n_n = 10^{19} \rightarrow n_n = 10^{20} + 10^{13} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3} \quad (2.4)$$

e

$$p_n = 1 \rightarrow p_n = 1 + 10^{13} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3} \quad (2.5)$$

$$p_p = 10^{14} \rightarrow p_p = 10^{14} + 10^{13} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \quad (2.6)$$

onde n_p , n_n , p_n e p_p se referem a, respectivamente, elétrons no lado p , elétrons no lado n , lacunas no lado n e lacunas no lado p .

Como a concentração de majoritários não foi alterada sensivelmente, a corrente de difusão não será afetada pela incidência de radiação (condição de baixo nível de injeção). No entanto, a concentração de minoritários foi aumentada em muitas ordens de grandeza, e, portanto, a corrente de deriva será enormemente intensificada. Quando a junção está sob incidência de radiação, então, a corrente de deriva (que é no sentido reverso) aumenta, de forma que a curva I-V de uma junção p - n iluminada fica como mostra a Figura 2.4.

A relação geral entre tensão aplicada e a densidade de corrente total, J , em uma junção p - n iluminada é dada pela Equação de Shockley, com um termo adicional referente a fotocorrente, J_L , gerada:

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - J_L \quad (2.7)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e J_0 é a corrente de saturação do diodo no escuro, dada por (SZE; NG, 2006):

$$J_0 = q \left[\frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right], \quad (2.8)$$

onde D_p (D_n) é a constante de difusão das lacunas (elétrons), L_p (L_n) é o comprimento de difusão das lacunas (elétrons) e n_p e p_n são calculadas como se a junção estivesse no escuro.

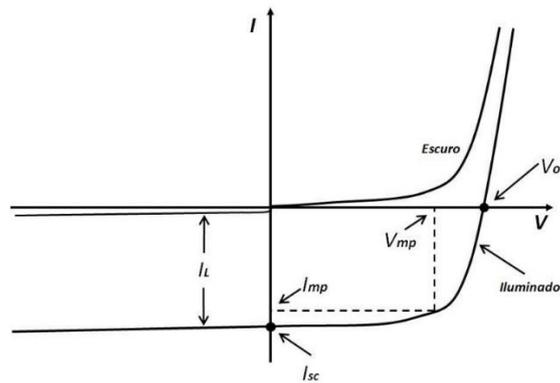


Figura 2.4. Comparação entre a curva IV de um diodo iluminado e no escuro, em unidades arbitrárias. Os pontos de máxima potência, I_{mp} e V_{mp} , de curto-circuito, I_{sc} , e de circuito aberto, V_{oc} , também estão indicados.

A curva mostrada na Figura 2.4 é importante no contexto de células solares. A partir dela, são definidas muitas grandezas físicas de interesse e obtém-se parâmetros importantes em relação à qualidade da célula. Primeiramente, define-se tensão de circuito aberto, V_{oc} , como a tensão que existe entre os terminais da célula quando essa não está conectada a nenhum circuito externo (e, portanto, não há corrente passando pelo dispositivo). Fazendo $J = 0$ na Eq. (2.7), obtém-se:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right). \quad (2.9)$$

Também é definida a densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , que é a corrente que passa pelo dispositivo (normalizada em relação à área da célula) quando os seus terminais são colocados em curto-circuito (e, portanto, a diferença de potencial entre eles é nula). Fazendo $V = 0$ na Eq. (2.7), obtém-se:

$$J_{sc} = -J_L \quad (2.10)$$

A região de interesse da curva I-V de uma célula solar é limitada entre os pontos de definição de V_{oc} e J_{sc} . Isto é porque apenas no quarto quadrante da Figura 2.4 é que a célula está de fato produzindo energia elétrica. Nessa região também é definido o ponto de máxima potência, que corresponde a um certo valor de tensão V_{mp} e de densidade de corrente J_{mp} na Eq. (2.7) que maximizam a potência produzida pela célula.

Um novo conceito pode ser introduzido ao se analisar a curva de I-V: quanto mais “retangular” a curva for, maior será a potência máxima que pode ser produzida. Isso leva a introduzir o chamado *fator de forma (FF)*, dado por:

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (2.11)$$

que é a razão entre a potência máxima que a célula pode produzir e a potência correspondente à maior tensão e maior corrente elétrica que a célula pode produzir, V_{oc} e I_{sc} . No entanto, não é possível fazer com que a célula produza uma potência de $P = I_{sc}V_{oc}$, e, inclusive, se a célula estiver conduzindo uma corrente elétrica igual a I_{sc} ou produzindo uma tensão igual a V_{oc} , a potência gerada é zero.

Finalmente, define-se a *eficiência* de uma célula solar (η):

$$\eta = \frac{P}{GA} = \frac{V_{mp}I_{mp}}{GA} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{GA} \quad (2.12)$$

onde P é a potência produzida pela célula, A é a área da célula e G é a irradiância solar.

Pela Eq. (2.12) pode-se ver que a eficiência da célula está relacionada com o fator de forma da seguinte maneira: quanto mais próximo o FF for de 1, maior será a eficiência. É fisicamente impossível ter $FF = 1$, pois na melhor das hipóteses a equação de $J(V)$ é uma exponencial, e não uma função abrupta do tipo degrau.

Mesmo assim, a função exponencial cresce bastante rapidamente, o que significa que é possível que o FF seja bastante próximo de 1. Porém, no caso real, a equação de $J(V)$ também nunca é uma simples exponencial, devido a resistências intrínsecas à célula solar.

Ao introduzir uma resistência em série, R_s , e uma em paralelo, R_{sh} , a equação para $J(V)$ torna-se:

$$J = J_0 \left[e^{\frac{q(V-IR_s)}{kT}} - 1 \right] - J_L + \frac{V}{AR_{sh}} \quad (2.13)$$

onde $I = JA$. A Figura 2.5 mostra o efeito destas resistências. Analisando esses gráficos, pode-se notar que a resistência em série tem pouco, ou nenhum, efeito na V_{oc} , e que a resistência em paralelo tem pouco, ou nenhum, efeito na J_{sc} . Inclusive, exceto para valores muito grandes de R_s e muito pequenos de R_{sh} , ambas resistências apresentam efeito desprezível nos valores de ambos J_{sc} e V_{oc} . No entanto, elas afetam bastante o FF , reduzindo consideravelmente a eficiência da célula.

Nota-se que, quando $R_s = 0$ e $R_{sh} \rightarrow \infty$, a Eq. (2.13) volta a ser a Eq. (2.7). Portanto, deseja-se sempre que R_s seja a menor possível e R_{sh} seja a maior possível. O modo como isso é realizável na prática pode ser encontrado em diversas referências, como (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

2.1.1. Tensão de Circuito Aberto

A tensão de circuito aberto, dada pela Eq. (2.9), é afetada diretamente por três parâmetros: a temperatura em que a célula se encontra, a corrente de fuga da junção e a fotocorrente gerada, que é igual em módulo à corrente de curto-circuito (Eq. (2.6)). A temperatura da célula, em geral, não pode ser controlada de forma rigorosa, e depende do ambiente em que ela se encontra e da irradiância solar incidente. A corrente de saturação, por outro lado, pode ser controlada durante o processo de fabricação das células. Pela equação Eq. (2.9), pode-se ver que, para fazer a V_{oc} ser a maior possível, é necessário fazer a J_0 ser a menor possível.

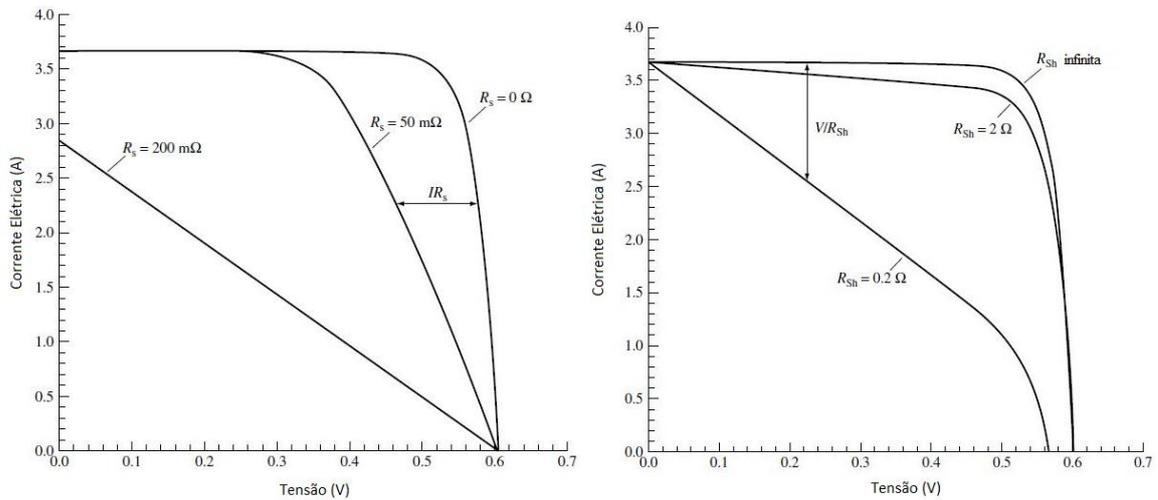


Figura 2.5. Efeitos das resistências (a) em série, R_s , e (b) em paralelo, R_{sh} , nas curvas IV de células solares. Note que a curva foi invertida em relação ao eixo x para facilidade de visualização, como de costume na análise de curvas IV de células solares. (LUQUE; HEGEDUS, 2003)

A Eq. (2.8) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$J_0 = q \left[\sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} p_n + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} n_p \right] \quad (2.14)$$

onde τ_p e τ_n são os tempos de vida das lacunas e dos elétrons, respectivamente. O tempo de vida se refere ao tempo médio que um portador de carga minoritário permanece na banda de condução (elétron) ou de valência (lacuna) antes de se recombinar.

Pode-se fazer mais uma simplificação na Eq. (2.14): em geral, o lado n do dispositivo é muito mais dopado que o lado p (por exemplo, $N_A \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e $N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Isso significa que a quantidade de portadores minoritários do lado n é muito menor do que no lado p (no mesmo exemplo, p_n é seis ordens de grandeza menor do que n_p). Portanto, a Eq. (2.14) pode ser escrita desprezando o termo contendo p_n :

$$J_0 = q \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} n_p. \quad (2.15)$$

Substituindo a Eq. (2.15) na Eq. (2.9), obtém-se:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\sqrt{\frac{\tau_n}{D_n} \frac{J_L}{qn_p}} + 1 \right). \quad (2.16)$$

Assim, o aumento de τ_n implica num aumento da tensão de circuito aberto da célula. Vê-se assim que é necessário que o tempo de vida dos portadores minoritários seja o maior possível.

2.1.2. Corrente de Curto-circuito

A corrente de curto-circuito de uma célula solar depende de diversos fatores, tanto externos ao dispositivo (como a irradiância e o espectro solar) quanto internos (como tempo de vida dos portadores de carga minoritários). Em situações reais, raramente é possível obter uma relação analítica para J_{sc} em função dos parâmetros da célula. De qualquer forma, uma discussão detalhada sobre o cálculo da J_{sc} é descrita na referência (LUQUE; HEGEDUS, 2003). É importante enfatizar, no entanto, que este parâmetro é dependente do tempo de vida dos portadores minoritários. Uma estimativa para J_{sc} pode ser obtida, por exemplo, por meio da equação (BOWDEN; HONSBURG):

$$J_{sc} \sim qG(L_n + L_p), \quad (2.17)$$

que mostra uma relação direta entre a corrente de curto-circuito e o comprimento de difusão (e, conseqüentemente, do tempo de vida dos portadores minoritários).

2.1.3. Tempo de Vida

O tempo de vida dos portadores minoritários depende de quão rápido é o processo de recombinação. É comum definir uma nova variável, chamada taxa de recombinação, U , por meio da relação:

$$U = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (2.18)$$

onde $\Delta n = n - n_0$ é a variação da concentração de portadores de carga devido a excitação de pares elétron-lacuna pela radiação incidente (uma equação análoga é válida para lacunas no lado n). Então, pode-se encontrar τ_n descrevendo mecanismos pelos quais a recombinação pode acontecer.

Existem três principais mecanismos de recombinação em semicondutores: recombinação radiativa, recombinação Auger e recombinação *Shockley-Read-Hall* (SRH), esquematizados na Figura 2.6. No silício, a recombinação radiativa pode ser desprezada, pois este é um semicondutor de *gap* indireto e, portanto, a recombinação de um elétron com uma lacuna através da emissão de um fóton requer também a participação de fônons. Isto faz com que o processo seja bastante mais improvável e, portanto, que a taxa de recombinação seja menor.

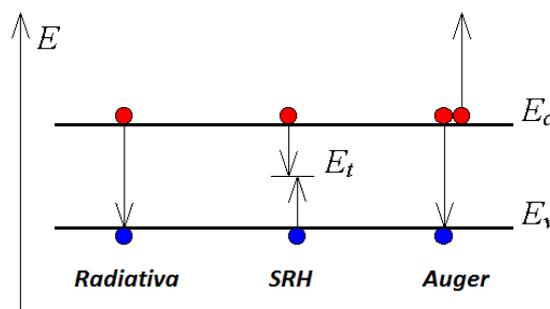


Figura 2.6. Mecanismos de recombinação em semicondutores. E_t é a energia do estado que participa na recombinação SRH. E_c e E_v são os limites inferior da banda de condução e superior da banda de valência, respectivamente.

O mecanismo SRH é característico de regiões que apresentam muitos defeitos e impurezas, pois ele é o efeito dominante em locais que possuem níveis de energia dentro do *gap*. A taxa de recombinação para o mecanismo SRH é dada por (SHOCKLEY; READ, 1952):

$$U_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_t) + \tau_{n0}(p + p_t)} \quad (2.19)$$

onde τ_{p0} e τ_{n0} são tempos de vida associados ao tipo e densidade do defeito que causa a recombinação. n_t e p_t são parâmetros que dependem da energia do nível

introduzido pelo defeito (é possível mostrar que a pior situação – i.e., a situação que apresenta maior taxa de recombinação – é aquela onde a energia do nível introduzido se encontra no centro do *gap* (ABERLE, 1999)).

Para lâminas com baixas concentrações de defeitos e em altos níveis de injeção, a recombinação SRH pode ser bastante inferior em relação à Auger. No entanto, sempre deve-se lembrar que, à medida que as lâminas de silício ficam com concentrações de defeitos maiores (e esta é a tendência do mercado, pois lâminas de menor qualidade são mais baratas), o tempo de vida dos portadores minoritários pode ser bastante influenciado pela recombinação do tipo SRH.

A recombinação Auger apresenta uma taxa de recombinação dada por (ABERLE, 1999):

$$U_{Aug} = C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2) \quad (2.20)$$

para um material tipo n . Uma expressão análoga também é válida para materiais tipo p . C_n e C_p são constantes para o material em questão.

A taxa de recombinação global é, então, a soma das taxas de recombinação dos diferentes mecanismos:

$$U_t = U_{Aug} + U_{SRH} \quad (2.21)$$

o que nos leva a:

$$\tau_b^{-1} = \tau_{Aug}^{-1} + \tau_{SRH}^{-1} \quad (2.22)$$

onde o subscrito b se refere a volume (*bulk*). É importante notar que o tempo de vida efetivo que um portador minoritário apresenta na célula solar possui um efeito adicional referente a superfície.

2.1.4. Recombinação de Superfície

O mecanismo pelo qual os portadores recombinam na superfície é também o SRH. Portanto, espera-se que a velocidade de recombinação de superfície, S , possua uma dependência com o nível de injeção na mesma forma da Eq. (2.19). De fato, em analogia com a definição na Eq. (2.18), define-se a taxa de recombinação de superfície, U_s , como:

$$U_s = S \Delta n_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{(n_s + n_t)}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_t}{S_{n0}}} \quad (2.23)$$

onde o subíndice s significa que os parâmetros são avaliados na superfície e

$$S_{n0} = \sigma_n v_{th} N_{st}, \quad S_{p0} = \sigma_p v_{th} N_{st} \quad (2.24)$$

onde σ_n e σ_p são as seções de choque para captura dos elétrons e lacunas, respectivamente, pelos defeitos da superfície (ABERLE, 1999). v_{th} é a velocidade térmica dos portadores minoritários (da ordem de 10^7 cm/s para Si em 300 K) e N_{st} é a concentração de defeitos na superfície.

A Eq. (2.23) é uma equação fundamental para o estudo da passivação de superfícies de um semiconductor. A partir dela, pode-se ver que existem dois métodos para a redução da quantidade de recombinação nas superfícies:

1. Diminuição de N_{st} , ou seja, redução da quantidade de defeitos na superfície, que pode ser realizado com a deposição de filmes passivadores.
2. Diminuição da quantidade de portadores de carga na superfície, pois a recombinação SRH envolve sempre um *par* elétron-lacuna. Se um dos tipos de portadores estiver em baixa concentração, a recombinação SRH diminui por consequência.

Esses dois métodos são explorados na prática. O primeiro se refere a passivação da superfície, onde a quantidade de defeitos (principalmente as ligações

incompletas) é reduzida por meio da deposição de um filme fino. O filme que será estudado aqui é o de SiO₂ crescido termicamente.

O segundo método é implementado por meio da formação de um campo elétrico na região próxima da superfície posterior. Este campo pode ter origem de uma difusão adicional que forma uma junção *high-low* (no caso de lâminas com base *p*, a estrutura final é chamada *n⁺pp⁺*), chamado de campo retrodifusor (do inglês *back surface-field*, ou BSF), ou pode ser obtido por meio de cargas intrínsecas no filme depositado. Ambos métodos foram intensivamente investigados nas últimas décadas, e uma ampla literatura pode ser encontrada, por exemplo, em (ABERLE, 1999, 2000).

Adicionando a taxa de recombinação de superfície (Eq. (2.23)) na Eq. (2.21), obtemos o tempo de vida efetivo, τ_{eff} :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.24)$$

onde τ_s é um tempo de vida característico da superfície, definido em analogia à Eq. (2.18). Na prática, é o tempo de vida efetivo que é medido. A partir dessa medida, então, é deduzida a *S* e o tempo de vida do volume. Esta separação entre efeito de superfície e de volume pode ser bastante complexa, dependendo de diversos parâmetros da célula solar (como resistividade e espessura da lâmina). Na seção 3.2 serão discutidos os métodos de medida de τ_{eff} , τ_b e τ_s com mais detalhes.

Para deduzir a Eq. (2.8), referente à corrente de saturação, foi suposto que a junção é formada em um material infinito. Isto é, não foram consideradas as superfícies do dispositivo, e também não foram levados em conta os efeitos que a largura finita dos lados *n* e *p* causam no seu funcionamento. Em outras palavras, as condições de contorno utilizadas foram tais que a concentração de portadores minoritários em regiões longe da junção é igual à concentração de portadores minoritários em equilíbrio térmico.

Essa não é uma aproximação válida no contexto de células solares, pois o emissor (lado n do dispositivo) é, em geral, consideravelmente menor do que o comprimento de difusão dos portadores minoritários. Além disso, com a diminuição da espessura da lâmina, a superfície da base (lado p) também passa a ter importância mais significativa. Portanto, introduz-se uma nova condição de contorno:

$$D_n \left(\frac{\partial(\Delta n(x, t))}{\partial x} \right)_{x=W_p} = S \Delta n(W_p, t) \quad (2.25)$$

(com uma equação análoga para o lado n). É possível provar (MCKELVEY, 1984) que estes efeitos de superfície modificam o funcionamento de dispositivos com junções p - n introduzindo os fatores F_p e F_n na corrente de saturação:

$$J_0 = q \left[\frac{D_n n_p}{L_n} F_p + \frac{D_p p_n}{L_p} F_n \right] \quad (2.26)$$

onde

$$F_p = \frac{S_p \cosh\left(\frac{W_p}{L_n}\right) + \frac{D_n}{L_n} \sinh\left(\frac{W_p}{L_n}\right)}{S_p \sinh\left(\frac{W_p}{L_n}\right) + \frac{D_n}{L_n} \cosh\left(\frac{W_p}{L_n}\right)} \quad (2.27)$$

$$F_n = \frac{S_n \cosh\left(\frac{W_n}{L_p}\right) + \frac{D_p}{L_p} \sinh\left(\frac{W_n}{L_p}\right)}{S_n \sinh\left(\frac{W_n}{L_p}\right) + \frac{D_p}{L_p} \cosh\left(\frac{W_n}{L_p}\right)} \quad (2.28)$$

Nestas equações, W_n e W_p são as larguras do lado n e p , respectivamente.

Como esperado, quando $S_n, S_p \rightarrow 0$ e/ou $W_n, W_p \rightarrow \infty$, $F_p, F_n \rightarrow 1$, demonstrando consistência nas Eqs. (2.27) e (2.28) com o caso ideal. Essas equações apresentam um conceito interessante: à medida que o tamanho de uma das regiões aumenta, p ou n , a velocidade de recombinação da superfície correspondente perde importância. A Figura 2.7 mostra esse efeito, onde é mostrado F_p em função de S_p

quando W_p/L_n muda por um fator 10. Observa-se que, para valores grandes de W_p/L_n , $F_p = 1$ independente de S_p . Para valores pequenos, por outro lado, o valor de S_p é capaz de aumentar J_0 por um fator 3, se S_p for tão grande quanto 10^5 cm/s, valor comum para superfícies não passivadas. Portanto, quando a espessura de um lado diminui, é necessário diminuir também a velocidade de recombinação da sua superfície.

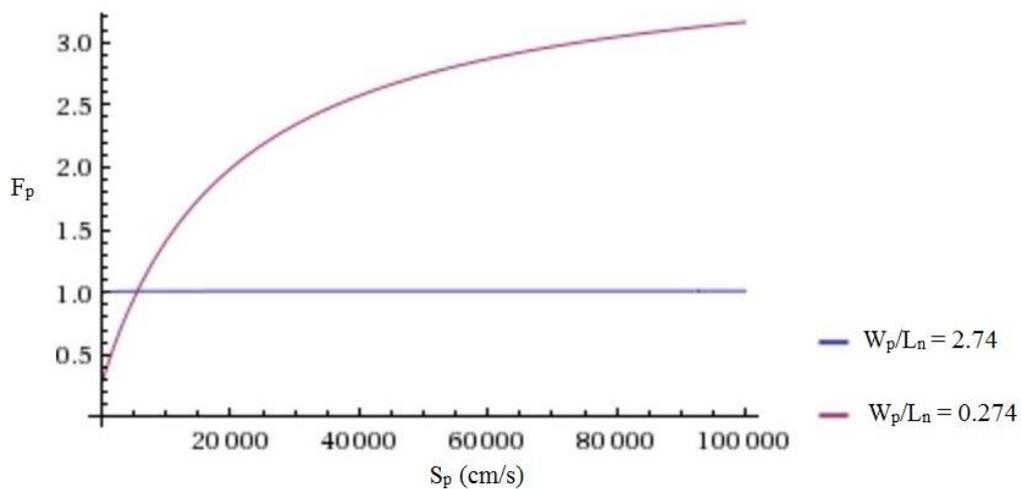


Figura 2.7. Gráfico da Eq. (2.27) em função de S_p . Os parâmetros utilizados são $W_p = 200\mu\text{m}$, $D_n = 30\text{cm}^2/\text{s}$, $\tau_b = 1\mu\text{s}$ ($L_n = 54,8\mu\text{m}$; curva roxa) e $\tau_b = 100\mu\text{s}$ ($L_n = 548\mu\text{m}$; curva azul).

A tendência do mercado atual é de produzir células com espessuras cada vez menores. Isto é porque no custo atual de módulos fotovoltaicos a lâmina de Si apresenta uma fração de aproximadamente 50%. Fabricar lâminas mais finas significa cortar o lingote de silício em espessuras menores, o que por sua vez significa mais lâminas por lingote, e assim menor custo por lâmina. Portanto, é de extremo interesse econômico a diminuição da espessura da lâmina.

Porém, como foi discutido anteriormente, a diminuição de W_p (que é aproximadamente igual à espessura da lâmina) causará uma dependência acentuada de J_0 com S_p . Isso não é de interesse físico, pois um aumento de S_p causa um aumento de J_0 , que causa uma diminuição de V_{oc} e portanto diminui a eficiência da célula.

Assim, para que a eficiência não seja reduzida drasticamente com a redução da espessura, torna-se necessário passivar a superfície p (superfície posterior) para reduzir sua S . As próximas duas seções serão dedicadas à descrição do principal método de obtenção dos filmes passivadores de SiO_2 utilizados em células solares: a oxidação térmica.

2.2. Oxidação Térmica

Um dos principais motivos para o enorme predomínio do silício sobre os demais semicondutores na indústria microeletrônica é a facilidade com que se consegue produzir um excelente dielétrico a partir do próprio silício. Este dielétrico é o dióxido de silício, SiO_2 . Ele pode ser produzido simplesmente oxidando o silício, isto é, colocando a lâmina numa atmosfera rica em oxigênio e elevando a temperatura (geralmente, entre 800 °C e 1100 °C).

Durante a oxidação, a superfície da lâmina sofre a seguinte reação:



Também é possível fabricar o SiO_2 a partir de vapor da água, por meio da reação:



Ambas as reações podem ser usadas na indústria. No primeiro caso, oxigênio ultrapuro é introduzido no forno onde ocorrerá a reação, e então a temperatura é elevada. No segundo caso, é introduzido H_2 e O_2 no tubo, criando o vapor da água. A reação na Eq. (2.29) é chamada de oxidação seca, enquanto a reação na Eq. (2.30) é chamada de oxidação úmida.

Cada um dos métodos de fabricação de SiO_2 tem suas vantagens e desvantagens. A principal vantagem da reação na Eq. (2.29) é a qualidade do SiO_2 produzido (JAEGER, 1988). Porém, essa reação é consideravelmente mais lenta do que a reação na Eq. (2.30), e, portanto, é mais cara por consumir mais energia elétrica e gases.

2.2.1. O modelo de Deal-Grove

Um modelo muito utilizado para o fenômeno de oxidação do silício é o de *Deal-Grove* (DEAL; GROVE, 1965). Esse modelo assume que a reação ocorre por meio dos passos descritos na Figura 2.8.

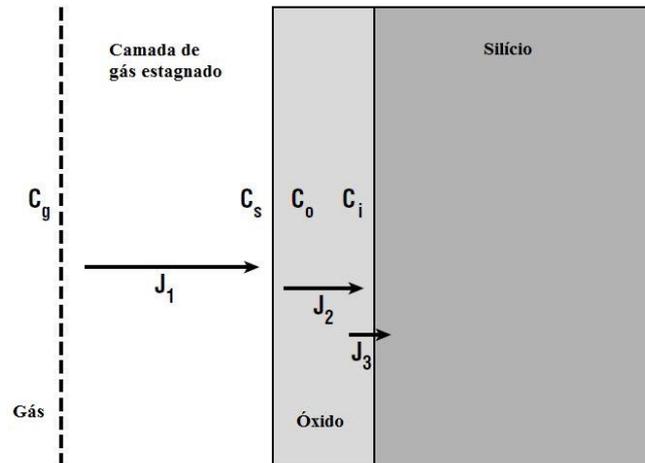


Figura 2.8. Diagrama dos fluxos de gás oxidante durante a oxidação (CAMPBELL, 2008).

Primeiramente, a espécie oxidante reage com ou é adsorvida pela superfície da lâmina, por meio do transporte gasoso descrito pela equação:

$$J_1 = h(C_g - C_s) \quad (2.31)$$

onde J_1 é o fluxo da espécie oxidante, C_s e C_g são as concentrações de oxidante ligeiramente acima da superfície da lâmina e no volume do gás, respectivamente, e h é uma constante de proporcionalidade.

Então, o oxidante deve difundir pela camada de SiO_2 já existente. Esse processo é descrito pela primeira lei de Fick:

$$J_2 = D_{ox} \frac{dC}{dx} \quad (2.32)$$

onde J_2 é o fluxo do oxidante no SiO_2 e D_{ox} é a constante de difusão deste no SiO_2 . dC/dx é o gradiente (em uma dimensão) da concentração de oxidante no óxido.

Finalmente, o oxidante reage com o Si na interface Si-SiO₂. Isto é modelado como uma reação de primeira ordem:

$$J_3 = kC_i \quad (2.33)$$

onde J_3 é o número de moléculas de oxidante que reagem por segundo e por unidade de área, k é uma constante de proporcionalidade relativa à reação da Eq. (2.29) ou (2.30) e C_i é a concentração do oxidante na interface Si-SiO₂.

Considerando que o processo de oxidação já esteja em fase estacionária (isto é, de fluxo constante), os fluxos de oxidante nas três etapas descritas anteriormente devem ser iguais (a validade desta suposição é demonstrada em (DEAL; GROVE, 1965)). Neste caso, portanto:

$$J_1 = J_2 = J_3. \quad (2.34)$$

Essa condição, junto com a aplicação da lei de Henry (CAMPBELL, 2008; DEAL; GROVE, 1965), que supõe que a concentração de oxigênio adsorvido pela lâmina é proporcional a concentração de oxigênio presente na superfície do lado do gás (isto é, que $C_0 \propto C_s$), resulta em:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{\frac{kC_s}{N}}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{ox}}}, \quad (2.35)$$

onde N é a quantidade de moléculas de oxidante no óxido por unidade de volume e x_0 é a espessura do óxido.

A resolução desta equação diferencial resulta na equação característica do modelo Deal-Grove, que relaciona a espessura do óxido com o tempo levado para formá-lo:

$$x_0 = \frac{1}{2}A \left[\sqrt{1 + \frac{4B}{A}(t + t_0)} - 1 \right]. \quad (2.36)$$

Nesta equação, t_0 é o tempo que levaria para formar o óxido já existente (de espessura x_i):

$$t_0 = \frac{x_i^2}{B} + \frac{x_i}{B/A} \quad (2.37)$$

e A e B são dados por:

$$A = 2D_{ox} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad (2.38)$$

$$B = \frac{2D_{ox}C_s}{N} \quad (2.39)$$

Pode-se ver na Eq. (2.36) que a quantidade $A^2/4B$ é um tempo característico do processo de oxidação. Quando $t + t_0 \gg A^2/4B$,

$$x_0^2 \approx Bt. \quad (2.40)$$

Na situação contrária, onde $t + t_0 \ll A^2/4B$, obtém-se:

$$x_0 \approx \left(\frac{B}{A} \right) t. \quad (2.41)$$

Devido às Eqs. (2.40) e (2.41), os parâmetros B e B/A são chamados de coeficiente de taxa parabólica e coeficiente de taxa linear, respectivamente.

A dependência com a temperatura também pode ser incorporada no modelo, por meio de D_{ox} e k . Isso leva a uma lei do tipo Arrhenius:

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{E_{A1}}{kT}\right) \quad (2.42)$$

$$\frac{B}{A} = \left(\frac{B}{A}\right)_0 \exp\left(-\frac{E_{A2}}{kT}\right) \quad (2.43)$$

onde E_{A1} (E_{A2}) é a energia de ativação para B (B/A). A Tabela 2.1 mostra valores para estes parâmetros.

Tabela 2.1. Valores dos coeficientes A e B referentes a oxidação de Si (100). O valor não nulo de t_0 para oxidação seca é usado para compensar o crescimento acelerado de óxidos finos. Valores retirados da referência (CAMPBELL, 2008).

Temp. (°C)	Oxidação Úmida ($x_i = 0$)		Oxidação Seca		
	A (μm)	B ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	A (μm)	B ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	t_0 (h)
800	-	-	0,370	0,0011	9
920	0,50	0,203	0,235	0,0049	1,4
1000	0,226	0,287	0,165	0,0117	0,37
1100	0,11	0,510	0,090	0,027	0,076
1200	0,05	0,720	0,040	0,045	0,027

Apesar do grande sucesso do modelo de Deal-Grove, esta teoria apresenta uma falha em relação aos dados experimentais obtidos por oxidação seca. Esta falha está no início do crescimento de óxidos por oxidação seca, onde o modelo subestima a taxa de crescimento do óxido. Isto pode ser visualizado notando que o ajuste dos dados experimentais com esta teoria apresenta uma espessura inicial de aproximadamente 25 nm, mesmo quando não há nenhum óxido inicial presente.

Uma série de modelos foram propostos para explicar este crescimento inicial acentuado, mas o que atualmente apresenta os melhores resultados é o de Massoud (MASSOUD; PLUMMER; IRENE, 1985). Este modelo propõe que a oxidação inicial não ocorre exatamente na interface da lâmina, mas sim numa espessura finita de silício. O modelo altera a Eq. (2.35) para (CAMPBELL, 2008)

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{B}{2x_0 + A} + C_1 e^{-x_0/L_1} \quad (2.44)$$

onde C_1 é uma constante e L_1 é uma distância característica sobre a qual a reação ocorre, da ordem de 7 nm (MASSOUD; PLUMMER; IRENE, 1985). A integração da Eq. (2.44) fornece o resultado para x_0 :

$$x_0 = \frac{B}{A}(t + t_0) + L_1 \ln \left[1 + \frac{C_1}{B} \left(1 - \exp \left(-\frac{B(t + t_0)}{L_1} \right) \right) \right]. \quad (2.45)$$

2.2.2. Oxidação com Cloro

A introdução de outras substâncias no forno durante ou antes de um processo é bastante comum em etapas de oxidação. Isto é realizado no intuito de reduzir a quantidade de contaminantes presentes no tubo. De fato, a indústria de microeletrônica foi bastante beneficiada quando conseguiu-se manter as concentrações de Na^+ e K^+ em níveis aceitáveis. No caso da fabricação de MOSFET's, estas cargas são extremamente deletérias para o óxido de porta por modificar a tensão de limiar do transistor e, por isso, foi necessário criar um método de diminuir a concentração destes íons positivos no óxido crescido. O método mais eficiente encontrado foi adicionar Cl durante a oxidação, fazendo com que estes íons reajam com os íons de sódio e potássio formando produtos gasosos, que podem ser extraídos pela exaustão do tubo sem se alojar no óxido.

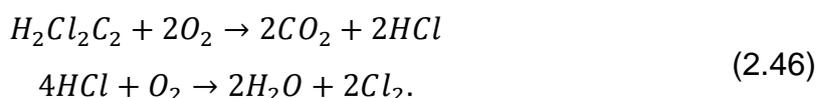
No caso de células solares, estas cargas também podem causar efeitos deletérios. Como as cargas presentes no óxido são positivas, o seu efeito principal é causar uma variação de concentração de minoritários na superfície da lâmina devido à repulsão (no caso de a lâmina ser tipo p) ou atração (no caso de a lâmina ser tipo n) dos majoritários na região próxima à superfície. Como no mecanismo de recombinação SRH existe apenas um portador de cada tipo envolvido, ela será maior quanto mais próximas forem as concentrações de elétrons e lacunas. Se a superfície é tipo p e se a quantidade de cargas não é grande suficiente para causar inversão na superfície da lâmina, portanto, a presença das cargas positivas causa um aumento da recombinação de superfície. Se a superfície é tipo n , por outro lado, as cargas positivas causam acumulação de majoritários na superfície, e S sempre diminui pelo efeito de campo.

Portanto, conclui-se que na superfície frontal, onde o emissor é de tipo *n*, a presença de cargas positivas é vantajosa. Por outro lado, na superfície posterior, onde a base é de tipo *p*, a presença de cargas no óxido pode ser deletéria.

Além de controlar os níveis de íons Na^+ e K^+ , o Cl possui o efeito de reduzir a quantidade de contaminantes metálicos. Metais como o Fe, Cu e Ni são extremamente deletérios ao tempo de vida dos portadores minoritários, pois são capazes de produzir centros de recombinação bastante eficientes, contribuindo para o mecanismo de recombinação SRH. Nestes casos, o Cl possui o mesmo propósito: reagir com estes átomos metálicos e produzir produtos gasosos que podem ser extraídos pela exaustão do tubo.

Em relação ao crescimento do óxido, sabe-se que a presença de íons de Cl resulta num aumento da taxa de crescimento. Isto é expresso matematicamente por um aumento dos parâmetros *A* e *A/B* devido a presença de Cl. A Figura 2.9 mostra esses parâmetros em função da concentração de Cl durante a oxidação.

Inicialmente, o Cl era introduzido na forma de HCl, que reagia com oxigênio e formava Cl_2 (NISHI; DOERING, 2008). Porém, o uso de HCl foi substituído devido as suas propriedades corrosivas, que dificultavam a sua manipulação nos canais de aço inoxidável que conduziam o gás ao tubo de oxidação. Atualmente, o Cl é introduzido no tubo via um composto orgânico. Por muito tempo o composto orgânico utilizado na indústria era o TCA (triclóro etano). Porém, esse composto foi recentemente banido por ser prejudicial à camada de ozônio. Por isso, o Trans-LC (trans-dicloro etileno, TLC) foi introduzido na indústria de circuitos integrados (NISHI; DOERING, 2008; HOCHBERG, 1992; TRIPLETT, 1992). Este composto não possui os problemas dos seus antecessores e pode introduzir Cl no forno por meio da seguinte reação:



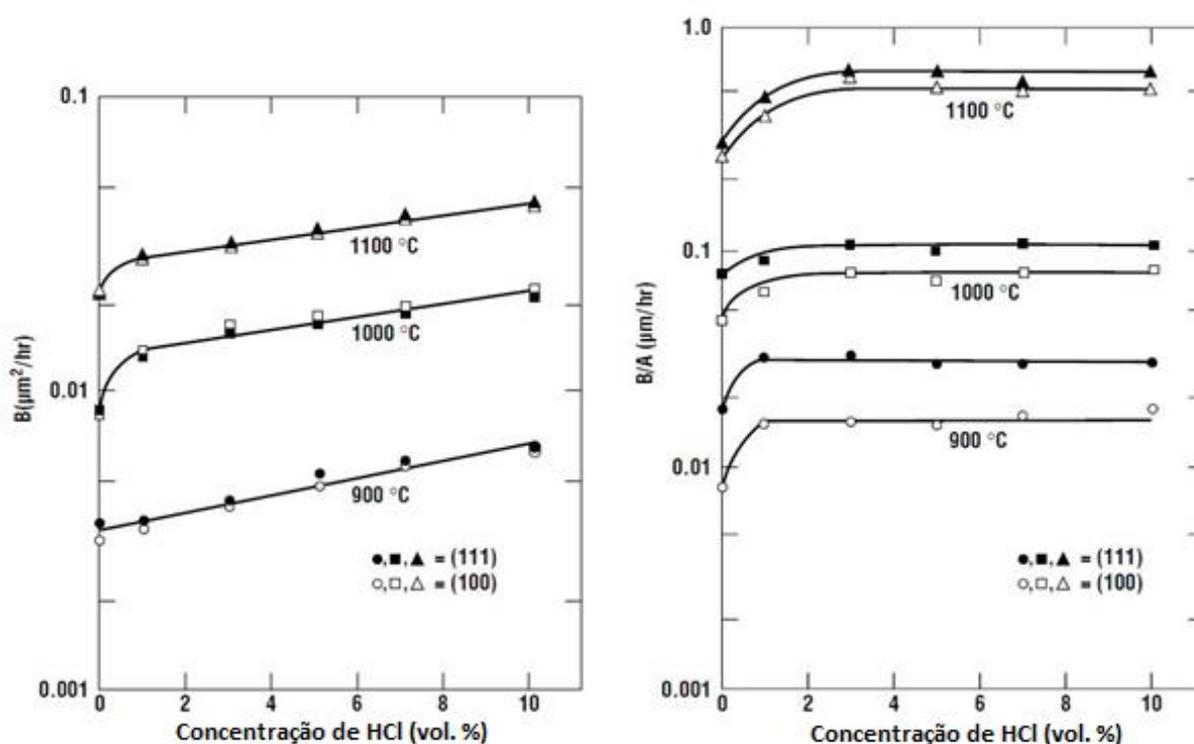


Figura 2.9. Coeficiente de taxa parabólica, B, e linear, B/A, em função da concentração de HCl durante a oxidação (CAMPBELL, 2008).

2.2.3. Oxidação de Superfícies Altamente Dopadas

A oxidação de superfícies com alta concentração de impurezas, caso comum na fabricação de células solares de Si, possui taxas de crescimento consideravelmente maiores do que no caso de Si fracamente dopado ($N_A, N_D \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (DEAL; SKLAR, 1965). O aumento da taxa de oxidação é atribuído ao fato de as impurezas presentes no substrato elevarem o número de vacâncias, facilitando a reação entre oxigênio e silício (HO; PLUMMER, 1979). O resultado é uma alteração nos parâmetros de taxa linear e parabólica.

Intuitivamente, espera-se que o parâmetro mais afetado pela presença de impurezas seja o de taxa linear. Isto é porque no início da oxidação a taxa de crescimento de óxido é limitada pela taxa em que a reação ocorre na interface, o que é descrita pelo parâmetro de taxa linear. Já para altos tempos de oxidação, onde o óxido crescido já possui espessura relativamente elevada, a taxa de crescimento é limitada pela difusão do oxidante através do óxido. Este período de oxidação é

determinado pela taxa de crescimento parabólica. Estas previsões são confirmadas pelo gráfico experimental apresentado na Figura 2.10 (CAMPBELL, 2008).

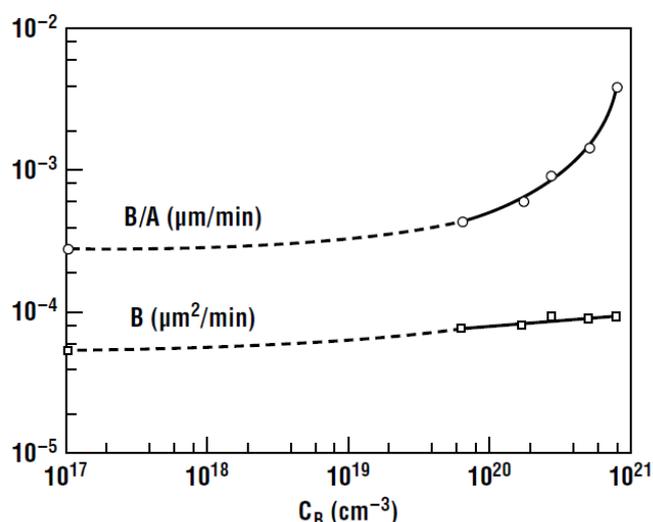


Figura 2.10. Coeficientes de taxas de oxidação em função da concentração de fósforo, para oxidação seca a $T = 900^\circ\text{C}$ (DEAL; SKLAR, 1965).

Outro aspecto importante sobre a oxidação de superfícies dopadas é a redistribuição de dopantes após o término da oxidação. Uma discussão detalhada desse efeito pode ser encontrada em (CAMPBELL, 2008; GHANDHI, 1994; JAEGER, 1988). Essencialmente, a redistribuição dos dopantes depende de dois parâmetros: do coeficiente de segregação m , que é a razão entre a concentração de impurezas na interface do lado do Si e a concentração de impurezas na interface do lado do SiO_2 , e da difusividade do átomo de impureza no óxido. Um jeito prático de visualizar o efeito é apresentado na Figura 2.11.

2.3. Passivação de superfícies com SiO_2

A principal característica da superfície do Si não passivado é a existência de uma grande quantidade de defeitos, que resultam numa alta velocidade de recombinação de superfície e, conseqüentemente, numa redução da eficiência da célula solar. Quando esta superfície é oxidada, a interface entre Si e SiO_2 resultante possui uma concentração de defeitos reduzida, diminuindo S . Além disso, a oxidação produz cargas elétricas no filme de SiO_2 . Estas cargas, se forem em

grandes quantidades, resultam numa curvatura das bandas de energia do substrato, podendo causar, inclusive, um estado de alta inversão na superfície.

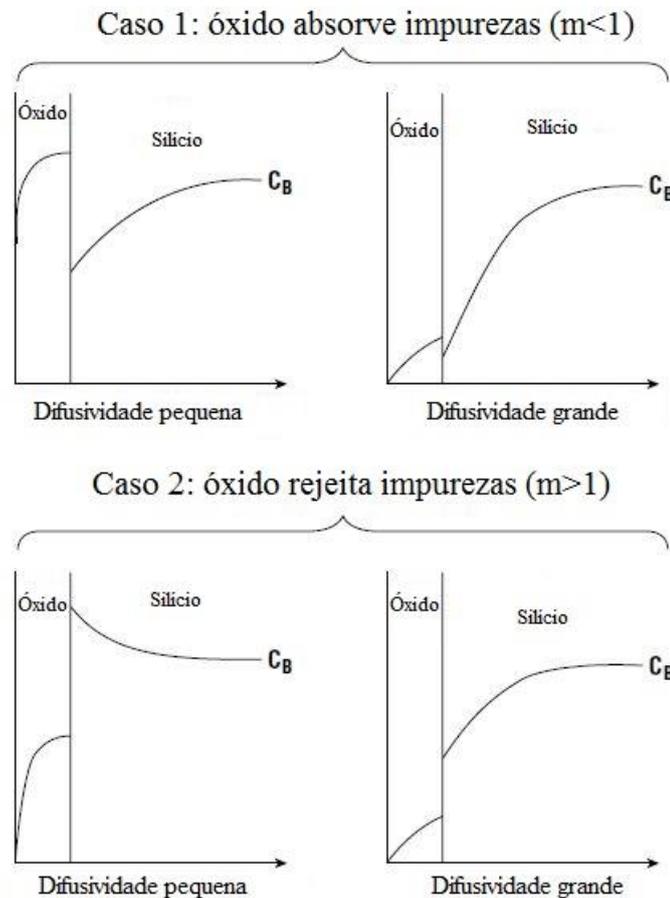


Figura 2.11. Efeito da oxidação térmica na distribuição de dopantes no Si e no SiO_2 . O fósforo é um exemplo de dopante com $m > 1$ e baixa difusividade no óxido. O boro é exemplo de dopante com $m < 1$ e baixa difusividade no óxido (CAMPBELL, 2008).

Existem quatro tipos de cargas presentes no óxido, que são classificadas segundo a sua origem. As quatro classes são (CAMPBELL, 2008):

1. Q_f : cargas fixas localizadas próximas da interface (< 2 nm). Estas cargas são atribuídas ao sub-óxido presente na interface entre o Si e o SiO_2 , e são resultado da presença de átomos de Si que não foram completamente oxidados.
2. Q_{it} : cargas presentes na interface associadas a estados de interface dentro do *gap* do Si. Estas cargas se formam quando elétrons e lacunas são presos na interface, devido a estados causados por ligações incompletas na interface. Apesar de a origem de Q_{it} ser parecida com a da Q_f , elas se diferenciam pelo

seu comportamento e dependências. Enquanto Q_f é um valor fixo de cargas e independente do nível de Fermi na interface, Q_{it} depende da concentração de elétrons e lacunas e, portanto, do potencial da superfície. Isso significa que Q_{it} depende da tensão elétrica presente na superfície do material.

3. Q_{ot} : cargas aprisionadas no óxido. Estas cargas são produzidas quando defeitos são produzidos no volume do filme de SiO_2 . Os defeitos podem ser produzidos por raios-X, estresse, ou altos níveis de tensão elétrica aplicados no filme. Em geral, a concentração destas cargas é bastante inferior em relação às demais e, por isso, é desprezada.
4. Q_m : cargas móveis no óxido. Estas cargas são resultado de íons de Na^+ e K^+ introduzidos durante a oxidação do Si. Esses íons são móveis no óxido, mesmo em temperatura ambiente, e por isso o nome Q_m . Durante a década de 60 e 70, essas cargas apresentavam efeito extremamente deletério no funcionamento de MOSFET's, mas, hoje em dia, podem ser reduzidas a níveis desprezíveis por meios de processos de limpeza dos tubos de oxidação com Cl.

Além das cargas associadas ao óxido, outro parâmetro extremamente importante é a *densidade de estados na interface*, D_{it} . Este parâmetro está associado com as cargas Q_{it} e é uma função da energia. A relação de D_{it} com S se dá ao incluir na equação para S , Eq. (2.23), a dependência de N_{st} com a energia, resultando em (ABERLE, 1999):

$$S = v_{th} \int_{E_v}^{E_c} \frac{D_{it}(E)(n_0 + p_0 + \Delta n_s)}{\frac{n_0 + n_t(E) + \Delta n_s}{\sigma_p(E)} + \frac{p_0 + p_t(E) + \Delta n_s}{\sigma_n(E)}} dE \quad (2.47)$$

Portanto, a redução de D_{it} é imperativa para a obtenção de um valor suficientemente baixo de S .

O valor de N_{st} para superfícies não passivadas é da ordem de 10^{13} cm^{-2} , valor comparável a densidade de átomos de Si na superfície, $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (ABERLE, 1999). Por outro lado, uma superfície com óxido de estado-da-arte pode apresentar

concentrações de defeitos tão baixos quanto 10^9 cm^{-2} , uma redução de quatro ordens de grandeza na quantidade de defeitos.

Para a obtenção de tais óxidos, a oxidação deve ser feita em alta temperatura ($\sim 1100^\circ\text{C}$) e deve ser seguida por uma etapa de recozimento em ambiente inerte, como N_2 , e outra em *forming gas*, cuja composição é N_2 com baixas concentrações de H_2 . O recozimento com N_2 é realizado na mesma temperatura da oxidação e o em *forming gas* é feito em baixa temperatura ($\sim 450^\circ\text{C}$). O papel do hidrogênio é passivar as ligações incompletas presentes na interface entre Si e SiO_2 , causadas pela mudança abrupta entre um material cristalino (Si) e um amorfo (SiO_2). A interface resultante possui $D \sim 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (ABERLE, 1999).

3. CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES E DOS FILMES DE SiO_2

Para que seja possível prever a eficiência das células produzidas e compreender quais são os problemas envolvidos durante a sua fabricação, são necessárias diversas técnicas de caracterização. De maneira geral, todas elas estão ligadas a (1) determinação dos possíveis destinos dos pares elétron-lacuna após estes terem sido produzidos pela radiação solar ou a (2) quantidade de energia solar absorvida pela célula solar. As técnicas utilizadas nesse trabalho foram a resposta espectral, a medida do tempo de vida efetivo e a elipsometria.

Textos completos, que contêm a explicação de todas as principais técnicas de caracterização de células solares, podem ser encontradas em outras referências (GREEN, 1992; LUQUE; HEGEDUS, 2003; MARKVART; CASTAÑER, 2003).

3.1. Resposta Espectral

Um dos métodos mais comuns e completos de caracterização de células solares é o da medida da resposta espectral. Esta técnica consiste em analisar a resposta em corrente da célula para cada comprimento de onda incidente. Por meio do resultado desta análise, pode-se descobrir em quais comprimentos de onda a célula está conseguindo coletar os pares elétron-lacuna de forma eficaz, e em quais outros os pares estão sendo perdidos por recombinação ou pela reflexão da radiação na superfície.

Esta técnica é pertinente aqui porque ela permite analisar a qualidade da passivação das superfícies da célula. Isto pode ser entendido da seguinte forma: quanto maior for a energia da radiação incidente, menos ela penetrará no material, isto é, os fótons são absorvidos em maior quantidade próximos à superfície para

energias maiores. O coeficiente de absorção em função da energia do fóton é mostrado na Figura 3.1 para o Si e GaAs. Portanto, os menores comprimentos de onda (e.g., na região do azul) serão absorvidos próximos à superfície. Se a superfície não for bem passivada, esta possuirá muitos defeitos e, conseqüentemente, uma alta taxa de recombinação. Isso significa que a célula não será eficiente para radiação na região do azul e ultravioleta. Para comprimentos de onda menores a situação é contrária, pois esta faixa do espectro é absorvida em regiões mais profundas da célula. Se a resposta espectral da célula é baixa para altos comprimentos de onda, a superfície posterior da célula não está bem passivada.

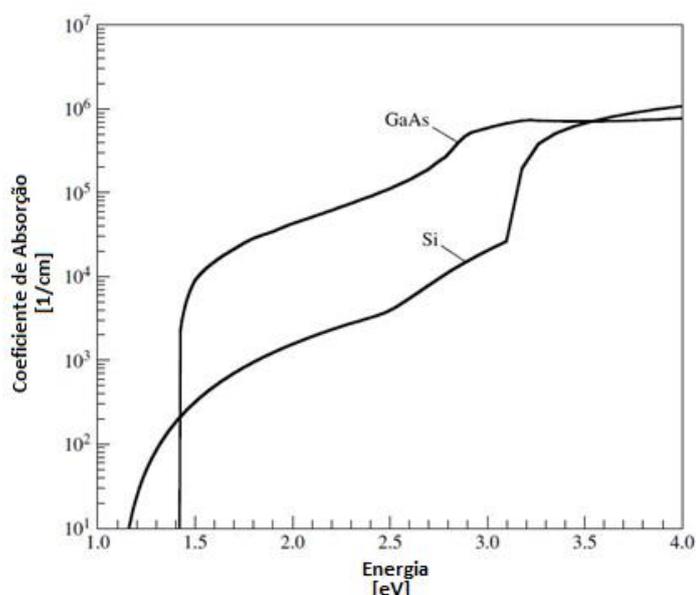


Figura 3.1. Coeficiente de absorção, α , em função da energia do fóton para o Si e o GaAs (LUQUE; HEGEDUS, 2003).

A resposta espectral, RE , é a corrente gerada pela célula solar por unidade de potência para cada comprimento de onda de interesse:

$$RE(\lambda) = \frac{J_L(\lambda)}{G(\lambda)} \quad (3.1)$$

e tem unidades de A / W.nm. A partir da resposta espectral, é comum definir a eficiência quântica externa (EQE), definida como sendo o número de pares elétron-lacuna coletados para cada fóton incidente:

$$EQE = \frac{\frac{\text{elétrons coletados}}{\text{segundo}}}{\frac{\text{fótons incidentes}}{\text{segundo}}} = \frac{\frac{1}{q} J_L}{\frac{hc}{\lambda} G} = \frac{\lambda}{qhc} * RE \quad (3.2)$$

onde $J(\lambda)$ é a densidade de corrente gerada pela célula para o comprimento de onda λ incidente. Note que a EQE é definida a partir dos fótons incidentes e, portanto, contabiliza as perdas da célula por reflexão da radiação solar incidente. Para analisar apenas as perdas por recombinação, é comum definir a eficiência quântica interna (EQI), que representa quantos pares elétron-lacuna são gerados e coletados para cada fóton absorvido pela célula com determinado comprimento de onda:

$$EQI = \frac{\frac{\text{elétrons}}{\text{segundo}}}{\frac{\text{fótons absorvidos}}{\text{segundo}}} = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (3.3)$$

onde $R(\lambda)$ é a refletância da célula solar. Nota-se que é necessário medir a refletância da amostra para obter a eficiência quântica interna.

É importante notar que, diferente das outras técnicas de caracterização discutidas aqui, a resposta espectral só pode ser analisada quando a amostra é uma célula solar. Portanto, as medidas de resposta espectral são realizadas no fim do processo de fabricação.

3.2. Tempo de Vida dos Portadores Minoritários e Velocidade de Recombinação de Superfície

Como discutido na seção 2.2, o tempo de vida e a velocidade de recombinação de superfície são parâmetros microscópicos importantes que caracterizam a qualidade de uma célula solar. Isso é porque os parâmetros “macroscópicos”, tensão de circuito aberto e corrente de curto-circuito, estão diretamente relacionados com τ e S .

Além da sua importância para a determinação da eficiência final da célula, a medida do τ é também realizada na microeletrônica há muito tempo, no intuito de monitorar a qualidade das lâminas. Isto é porque, pelo mecanismo de recombinação SRH, o tempo de vida está diretamente relacionado com a quantidade de defeitos presentes na lâmina. Portanto, se se deseja saber se a lâmina foi contaminada durante algum processo, basta medir o tempo de vida dos minoritários antes e depois do processo e analisar se este diminuiu ou não. Em caso positivo, a lâmina foi contaminada. S , por sua vez, também é um parâmetro importante que depende da qualidade da passivação da célula, como discutido na seção 2.2.

Existem dois principais métodos de medição do tempo de vida dos portadores minoritários em semicondutores. O primeiro e mais tradicional é por meio da medição da fotocondutância, onde um pulso de radiação excita portadores minoritários e a condutância (que depende diretamente da concentração de portadores de carga) é monitorada.

O segundo método é pela medida de refletância de microondas. Novamente, portadores são excitados por um pulso de radiação. Porém, desta vez monitora-se a refletância da amostra por microondas (que também está diretamente associada a concentração de minoritários, pois apenas elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência são capazes de absorver fótons com energia menor que o *gap*).

Em poucas palavras, a estratégia de ambos os métodos é excitar pares elétron-lacuna e, então, monitorar o seu decaimento. A equação diferencial que rege esse fenômeno é:

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2(\delta n)}{\partial x^2} - \frac{\delta n}{\tau_b} + G(x, t), \quad (3.4)$$

com condições de contorno:

$$-D_n \left. \frac{\partial(\delta n)}{\partial x} \right|_{x=W/2} = S \delta n(W/2, t), \quad (3.5)$$

$$D_n \left. \frac{\partial(\delta n)}{\partial x} \right|_{x=-W/2} = S \delta n(-W/2, t). \quad (3.6)$$

onde S é a velocidade de recombinação de superfície, G é a taxa de criação de pares elétron-lacuna e a origem do sistema de coordenadas, $x = 0$, é posta no centro da lâmina. Por simplicidade, assumiu-se que ambas as superfícies possuem a mesma velocidade de recombinação.

A medida é realizada, normalmente, em um de dois casos limites. Se o tempo de vida dos minoritários for muito maior do que o tempo de decaimento da irradiância da lâmpada que gera os pares elétron-lacuna, pode-se desconsiderar o termo de geração dos pares (i.e., $G = 0$), pois neste caso a recombinação destes acontece enquanto a lâmpada já está desligada e, portanto, não gera novos pares. Este caso corresponde ao chamado método de medida em estado *transiente*. Nesta situação, a solução da Eq. (3.4) é da forma:

$$\delta n(x, t) = \sum_m A_m e^{\left(\frac{1}{\tau_b} - \alpha_m^2 D_n\right)t} \cos(\alpha_m x) \quad (3.7)$$

como pode ser verificado por substituição direta (MCKELVEY, 1984). Na Eq. (3.7), A_m são constantes que podem ser determinadas a partir da condição inicial $\delta n(x, 0)$ e α_m é a m -ésima solução da equação transcendental (LUKE; CHENG, 1987):

$$\tan\left(\frac{\alpha_m W}{2}\right) = \frac{S}{\alpha_m D_n}. \quad (3.8)$$

Por meio da Eq. (3.7), pode-se ver que o decaimento da concentração de portadores se dá com um tempo de vida efetivo, τ_{eff} , dado por:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \alpha_m^2 D_n. \quad (3.9)$$

Em ambos os métodos de medida o parâmetro de saída é τ_{eff} , que possui contribuições tanto do volume (por τ_b) quanto da superfície (através de α_m). O decaimento típico da concentração de portadores de carga em função do tempo é mostrado na Figura 3.2.

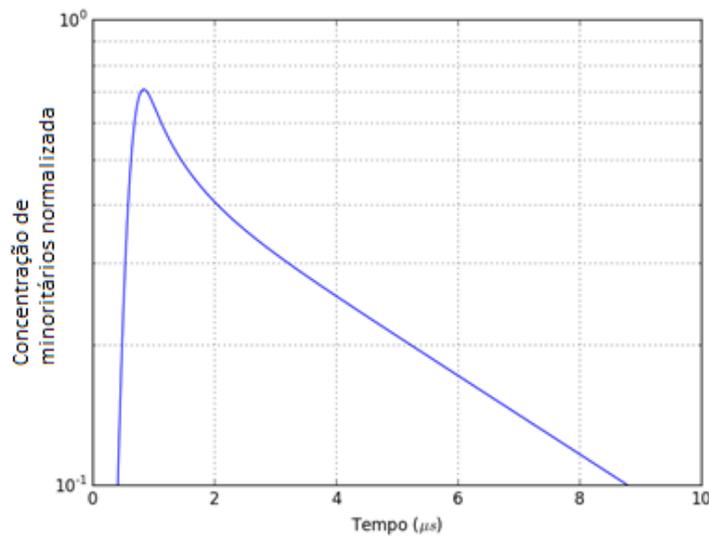


Figura 3.2. Decaimento típico de portadores minoritários após um pulso de radiação gaussiano incidir na amostra (com $\tau_b = 100 \mu s$ e $S = 10^6 cm/s$) em $0,5 \mu s$. O tempo de vida pode ser obtido desse gráfico analisando a inclinação da curva em cada instante.

Uma análise das Eqs. (3.8) e (3.9) mostra que para $S \rightarrow 0$ tem-se $\alpha_0 \rightarrow 0$. Conseqüentemente, após os modos de decaimento maiores (i.e., com m maiores) se extinguirem, resta apenas $\tau_{eff} = \tau_b$. Assim, para uma superfície que não apresenta recombinação (isto é, com S nula) o tempo de vida efetivo assintótico é o próprio tempo de vida do volume.

Na prática, para obter S muito baixa, realiza-se a medida de tempo de vida com a lâmina imersa em ácido fluorídrico (HF), caso em que se sabe que S pode ser desprezada (YABLONOVITCH et al., 1986). Então, realiza-se a medida e extrai-se o tempo de vida do volume. Sabendo τ_b , então, pode-se descobrir S com as Eqs. (3.8) e (3.9), obtendo:

$$S = \sqrt{D \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left[\frac{W}{2} \sqrt{\frac{1}{D} \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \right] \quad (3.10)$$

Note que para $SW \ll 2D$ a Eq. (3.10) pode ser aproximada por

$$S = \frac{W}{2} \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \right) \quad (3.11)$$

que é a equação normalmente usada para determinar a velocidade de recombinação de superfície a partir de medidas de tempo de vida dos portadores minoritários.

O método para medir o tempo de vida em HF pode ser inconveniente ou até inaplicável, dependendo da situação. Uma limitação óbvia do método é, por exemplo, não possibilitar a medida quando filmes estão presentes na superfície da lâmina, pois neste caso o HF simplesmente corroeria tais filmes. Um método alternativo para medir o tempo de vida, que permite a medida nestes casos, seria utilizar mais de uma lâmina com τ_b e S iguais, porém com espessuras diferentes. Neste caso, haverá duas (ou mais, dependendo de quantas lâminas forem utilizadas) equações independentes relacionando τ_b e S . A limitação desta técnica é, no entanto, a necessidade de preparar lâminas com τ_b e S iguais, o que pode ser muito difícil de se obter na prática.

3.3. Fundamentos de Elipsometria

Existem diversas técnicas que permitem a medição de propriedades de filmes finos. Uma delas, bastante utilizada na indústria de semicondutores, é a elipsometria.

Esta técnica se baseia no princípio físico de que ondas eletromagnéticas com polarizações diferentes são refletidas em intensidades diferentes pela amostra. Em outras palavras, a refletância da amostra não é independente do estado de polarização da radiação incidente e, além disso, o coeficiente de reflexão para cada polarização depende das propriedades da amostra (como índice de refração, coeficiente de extinção e espessura do filme) de forma diferente. Portanto, se luz polarizada incidir na amostra e a polarização da luz refletida (que é, em geral, diferente) for medida, pode-se relacionar esta mudança de polarização com as propriedades da amostra.

A quantidade fundamental de interesse na elipsometria é ρ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}, \quad (3.12)$$

onde r_p e r_s são os coeficientes de reflexão em dois eixos ortogonais. Note que ρ é um número complexo, pois r_p e r_s também o são. Assim como todo número complexo, ρ pode ser escrito na forma

$$\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (3.13)$$

Onde

$$\tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.14)$$

e

$$\Delta = \arg(r_p) - \arg(r_s) \quad (3.15)$$

De fato, as grandezas medidas pelo elipsômetro são estes dois ângulos.

Após completar a medida (obter os valores de ψ e Δ), é necessário relacioná-los com os parâmetros físicos da amostra desejados (como espessura de um filme fino). Isto é feito assumindo um modelo físico para a amostra. Este modelo pode possuir muitos níveis de complexidade, e quanto mais complexo, mais complicada se torna a relação entre os ângulos medidos e as características da amostra. Por exemplo, se for assumido que a amostra é um material puro, isotrópico, homogêneo e livre de rugosidade, pode-se usar as equações de Fresnel, que são simples e proporcionam uma solução analítica para o problema (JACKSON, 1998). Por outro lado, se a amostra for constituída de um substrato e um filme fino, ambos isotrópicos e homogêneos, pode-se aplicar as equações de Fresnel em cada uma das interfaces (ar-filme e filme-substrato) e obter uma relação para os coeficientes de

reflexão da amostra como um todo, relacionando os ângulos ψ e Δ com as características do substrato e do filme.

Seja qual for o modelo utilizado para descrever a amostra, obtidas as relações entre ψ e Δ e os parâmetros desejados, pode-se comparar o resultado teórico (obtido pelo modelo) e o experimental (medido com o elipsômetro). Se os valores de ψ e Δ forem iguais, o problema foi solucionado. Caso contrário, deve-se mudar o modelo e comparar novamente.

Esse procedimento pode não funcionar em determinados casos. Se um elipsômetro mede apenas duas grandezas (os ângulos Δ e ψ) e for desejado mais de dois parâmetros, haverá mais incógnitas do que equações, e o sistema será indeterminado. No entanto, geralmente existem mais de duas propriedades da amostra desconhecidas².

Esse problema é contornado fazendo a medida em arranjos diferentes, de forma a obter *muitos* conjuntos de $\{\psi, \Delta\}$ para cada um deles. Por exemplo, pode-se fazer a medida em vários comprimentos de onda diferentes. Como, em geral, as propriedades ópticas dos materiais dependem da energia do fóton incidente, espera-se que as refletâncias (e , portanto, ρ) também dependam. Assim, um conjunto $\{\psi, \Delta\}$ pode ser obtido para cada comprimento de onda utilizado. A técnica de fazer a medida elipsométrica em vários comprimentos de onda recebe o nome de *elipsometria espectroscópica* (SE, do inglês *spectroscopic ellipsometry*).

Outro método de contornar o problema mencionado acima é utilizar diferentes ângulos de incidência. Como as refletâncias dependem também do ângulo de incidência, pode-se obter valores diferentes de $\{\psi, \Delta\}$ para cada medida. Atualmente, os elipsômetros modernos possuem ambas funcionalidades (múltiplos ângulos de incidência e radiação com muitos comprimentos de onda). Neste caso, a técnica se chama VASE (do inglês *variable angle spectroscopic ellipsometry*).

² Mesmo para sistemas simples, como um substrato bem conhecido e um filme fino puro, pode-se ter mais de duas incógnitas: espessura, índice de refração e coeficiente de extinção.

Se os ângulos $\{\psi, \Delta\}$ forem medidos para muitos comprimentos de onda (por exemplo, na região entre 300 nm e 800 nm com passos de 1 nm), será obtida uma curva experimental para $\psi(\lambda)$ e $\Delta(\lambda)$. Neste caso, portanto, para cada comprimento de onda medido haverá uma equação para ψ e outra para Δ em função dos parâmetros da amostra. Se estes parâmetros não dependerem do comprimento de onda, o sistema passou a ter mais equações do que incógnitas, e deve ser realizado um ajuste de erro quadrático médio (MSE) na curva experimental para encontrar as quantidades de interesse (processo de *fitting*).

Isto torna a elipsometria espectroscópica uma técnica precisa para medir, por exemplo, a espessura de um filme fino que se conhece as propriedades ópticas (como é o caso do SiO₂ crescido termicamente em Si), pois para cada um dos comprimentos de onda poderá ser obtido um valor de espessura, permitindo uma análise estatística dos valores obtidos para cada comprimento de onda. Desta forma, é possível conseguir incertezas na medida de espessura da ordem de angstroms.

3.3.1. Reflexão de Luz por uma Superfície

Como exemplo, é considerada a reflexão de um feixe monocromático incidente num plano, como mostrado na Figura 3.3, e como são encontrados os ângulos ψ e Δ a partir de um modelo teórico.

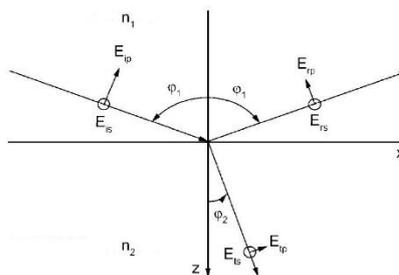


Figura 3.3: Reflexão e transmissão de luz por uma superfície (situada em $z=0$). O meio superior possui índice de refração n_1 e o inferior possui índice de refração n_2 (TOMPKINS; IRENE, 2005).

A partir das equações de Maxwell, é possível deduzir condições de contorno para os campos elétricos e magnéticos das ondas transmitidas e refletidas no plano. Essas condições, então, determinam a refletância (e a transmitância) da interface.

No entanto, elas dependem também da direção do campo elétrico (e magnético), ou seja, da polarização da luz incidente.

Sabe-se, também, que o fenômeno de reflexão/transmissão de luz por uma superfície se dá num único plano, chamado de *plano de incidência* (plano da Figura 3.3). Desta forma, é conveniente assumir um sistema de coordenadas onde um dos eixos é perpendicular a este plano e outro é paralelo. O eixo paralelo é chamado de p , e o perpendicular é o eixo s (do alemão *parallel* e *senkrecht*), de forma que³:

$$\vec{E} = E_p \hat{p} + E_s \hat{s}. \quad (3.16)$$

A dedução formal dos coeficientes de reflexão de uma interface fornece como resultado as *Equações de Fresnel* (JACKSON, 1998):

$$r_p = \frac{n_1 \cos(\theta_t) - n_2 \cos(\theta_i)}{n_1 \cos(\theta_t) + n_2 \cos(\theta_i)} \quad (3.17)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos(\theta_i) - n_2 \cos(\theta_t)}{n_1 \cos(\theta_i) + n_2 \cos(\theta_t)} \quad (3.18)$$

onde r_p (r_s) é o coeficiente de reflexão para a componente p (s) da luz, θ_t (θ_i) é o ângulo de incidência (transmissão) da luz (que *não* são independentes, e sim relacionados pela lei de Snell: $n_1 \sin(\theta_i) = n_2 \sin(\theta_t)$), e n_1 e n_2 são os índices de refração do meio externo e interno, respectivamente.

Com os dois coeficientes de reflexão, é possível calcular ρ por meio da Eq. (3.12), e então relacionar θ_i , θ_t , n_1 e n_2 com os ângulos elipsométricos ψ e Δ .

³ Para uma amostra isotrópica, os eixos p e s representam autoestados de polarização para luz incidente. Isto significa que uma onda puramente polarizada em uma destas direções *continuará polarizada na mesma direção depois da reflexão*. Este é mais um (ótimo) motivo para usar estes eixos como base. Para amostras anisotrópicas, no entanto, o problema se torna bastante mais complexo, e deve-se tratar o coeficiente de reflexão como um tensor de segunda ordem.

Desta forma, conhecendo θ_i , θ_t e n_1 , pode-se obter n_2 , que é o índice de refração da amostra.

Apesar de possuírem a mesma forma, os dois coeficientes são levemente distintos. A Figura 3.4 apresenta um gráfico dos dois coeficientes em função do ângulo de incidência quando $n_1 = 1$ e $n_2 = 1,49$. Nota-se na Figura 3.4 que para um determinado ângulo a refletância referente à componente p do campo elétrico é mínima. Este é referido como *ângulo de Brewster*, θ_B . Além disso, nota-se que a diferença entre os coeficientes de reflexão é máxima nesse ângulo e, devido a esse motivo, a medida por elipsometria deve ser realizada o mais próximo possível do ângulo de Brewster. Não é difícil mostrar que o ângulo é dado por (FUJIWARA, 2007):

$$\tan(\theta_B) = \frac{n_2}{n_1}. \quad (3.19)$$

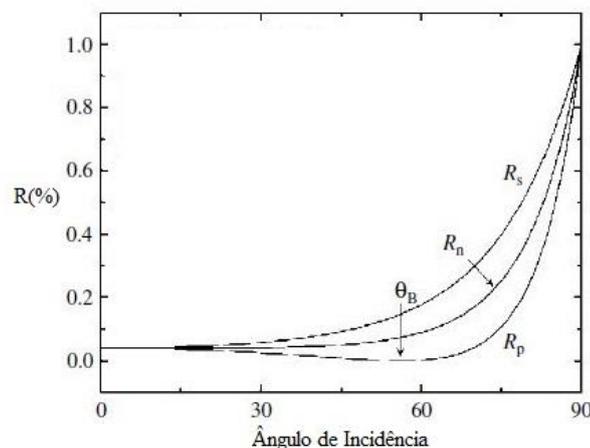


Figura 3.4: Refletância em função do ângulo de incidência para luz s-polarizada, R_s , p-polarizada, R_p , e não polarizada, R_n . Também está indicado o ângulo de Brewster, θ_B (FUJIWARA, 2007).

Outro exemplo importante é aquele onde a amostra possui um filme fino de espessura t e índice de refração n_f . Nesse caso, duas interfaces participam do processo de reflexão: a interface ambiente-filme e a filme-substrato, conforme mostra a Figura 3.5. Os coeficientes de reflexão de cada interface serão dados pelas mesmas equações de Fresnel (Eq. (3.17) e Eq. (3.18)). Desta forma, é possível

calcular os coeficientes r_p e r_s para o sistema completo, obtendo-se (TOMPKINS; IRENE, 2005):

$$r_{p,s} = \frac{r_{1p,s} + r_{2p,s}e^{-i2b}}{1 + r_{1p,s}r_{2p,s}e^{-i2b}} \quad (3.20)$$

onde

$$b = \frac{2\pi t n_f}{\lambda} \cos(\phi_i) \quad (3.21)$$

e r_1 e r_2 são os coeficientes de reflexão das interfaces 1 e 2.

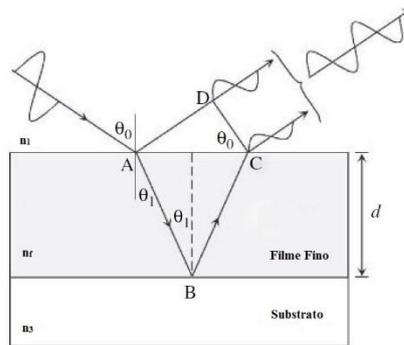


Figura 3.5: Reflexão e transmissão de luz por um filme fino depositado em um substrato (FUJIWARA, 2007).

As Eqs. (3.20) e (3.21) contêm a relação entre os parâmetros desejados (n_f e t) e as refletâncias da amostra, que são obtidas via experimento através dos ângulos ψ e Δ . É desta forma que por elipsometria é possível determinar as características de um filme fino por meio da mudança de polarização da luz.

No entanto, é importante notar que as duas grandezas físicas n_f e t são três incógnitas, pois n_f é um número complexo, $n_f = N - ik$, onde k é o coeficiente de absorção da amostra. Isso traz o mesmo problema de que existem mais incógnitas do que parâmetros conhecidos nas equações, pois o elipsômetro determina apenas dois parâmetros, ψ e Δ . Portanto, como geralmente o propósito de um elipsômetro é medir espessuras de filmes finos, pode-se excluir n_f como uma incógnita e usar

valores conhecidos para o índice de refração e coeficiente de extinção, fazendo com que a única incógnita seja a espessura do filme. Numa grande quantidade de casos, como o de SiO_2 , os valores destas constantes ópticas são muito bem conhecidas em uma grande parte do espectro, de forma que é comum os elipsômetros já conterem os valores tabelados de n e k em toda a faixa do espectro utilizada pelo equipamento.

Para situações onde a amostra possui muitos filmes finos, ou é anisotrópica, uma generalização bastante elegante pode ser encontrada na referência (TOMPKINS; IRENE, 2005).

3.3.2. Modelos para Funções Ópticas

Apesar de muitos materiais possuírem suas propriedades ópticas tabeladas, é comum encontrar materiais em que os valores de n e k não são conhecidos. Ainda é possível fazer a medida com o elipsômetro nesse caso. Porém, é necessário que exista algum modelo para as funções $n(\lambda)$ e $k(\lambda)$. Se essas duas funções dependerem de um pequeno conjunto de parâmetros (normalmente entre 2 a 6 parâmetros são incluídos nos modelos), não existirão novas incógnitas de n e k para cada conjunto de $\{\psi, \Delta\}$, pois esses já estarão determinados pelas funções $n(\lambda)$ e $k(\lambda)$. Assim, nesses casos, o ajuste determinará tanto a espessura quanto os parâmetros que determinam as duas funções ópticas do filme.

Os valores de n e k não são arbitrários e são resultado das interações entre o campo eletromagnético da onda incidente e os átomos do material. Essas interações são de naturezas diferentes dependendo da estrutura da amostra e da faixa do espectro que está sendo analisado. Por exemplo, modelos diferentes, que apresentam funções completamente diferentes para $n(\lambda)$ e $k(\lambda)$, precisam ser utilizados se a amostra é semicondutora, isolante ou metálica, pois em cada um desses casos a interação da radiação com o material se dá de forma diferente.

Como exemplo, será discutida a parametrização de $n(\lambda)$ por meio do modelo mais importante: o de Lorentz. Esse não é, de forma alguma, o único modelo que existe, e não é capaz de descrever o comportamento óptico de todos os materiais

(de fato, funciona apenas para materiais isolantes e que não absorvem radiação). Porém, o modelo é válido para uma gama grande de casos e também serve como base para modelos mais complicados. Além disso, um dos casos específicos do modelo de Lorentz, o de Sellmeier, é o modelo mais utilizado para descrição da curva $n(\lambda)$ para o SiO_2 , que é o foco deste trabalho.

O modelo de Lorentz assume um material perfeitamente isolante e, portanto, que possui $N(\lambda) = \sqrt{\epsilon(\lambda)}$, onde ϵ é a constante dielétrica do filme. Para deduzir $\epsilon(\lambda)$, assume-se um modelo massa-mola amortecido para o sistema núcleo-eletrosfera dos átomos ou moléculas do material, assim como ilustrado na Figura 3.6.

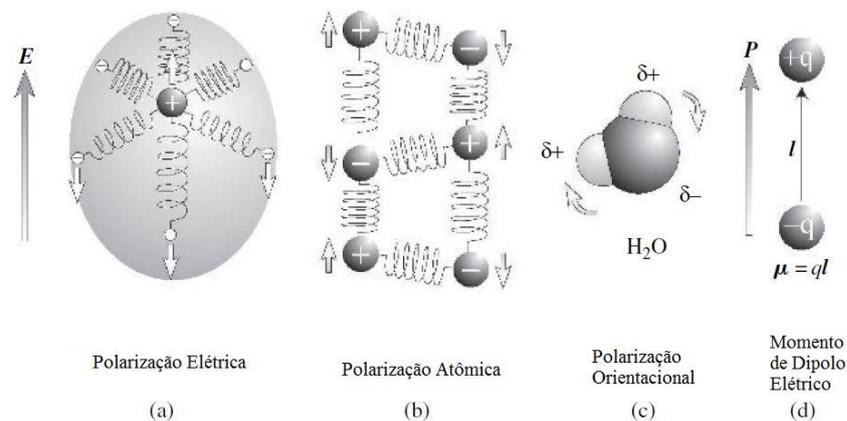


Figura 3.6: Diferentes tipos de polarização causadas por um campo elétrico sobre um material. Cada tipo de polarização apresenta um modo diferente de vibração dos átomos, com frequências de ressonâncias diferentes (FUJIWARA, 2007).

A dedução da equação referente a este modelo pode ser encontrada em diversas referências, como (FUJIWARA, 2007; JACKSON, 1998; TOMPKINS; IRENE, 2005), e, portanto, não será apresentada aqui. A equação resultante para $\epsilon(\omega)$ é:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \sum_j \frac{A_j \omega_{0,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j'} \quad (3.22)$$

onde o índice j representa cada frequência de ressonância do oscilador. Γ_j é a constante de amortecimento do sistema e está relacionada com a largura do pico de

ressonância j . A_j é uma constante para cada ressonância e $\omega_{0,j}$ é a frequência de ressonância. $\epsilon(\infty)$ é o valor da constante dielétrica avaliada no limite $\omega \rightarrow \infty$. É possível mostrar que este valor tende a 1 quanto maior for a diferença entre ω e ω_0 (isto é, quando $\omega \rightarrow \infty$). Porém, como o equipamento não é capaz de avaliar a constante dielétrica para frequências “infinitamente grandes”, é possível que o valor da constante dielétrica correspondente ao maior valor de frequência medido seja diferente de 1. Por isso, esse valor é mantido como um parâmetro adicional do modelo.

Separando a Eq. (3.22) nas partes real, $\epsilon_r(\omega)$, e imaginária, $\epsilon_i(\omega)$, de $\epsilon(\omega)$, obtém-se:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon(\infty) + \sum_j \frac{A_j(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2} \quad (3.23)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \sum_j \frac{A_j \Gamma_j \omega}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2}. \quad (3.24)$$

Utilizando estas expressões, então, pode-se encontrar $N(\lambda)$ em função dos parâmetros que definem o modelo: A_j , Γ_j , $\omega_{0,j}$ e $\epsilon(\infty)$. Portanto, o modelo de Lorentz possui três parâmetros para cada frequência de ressonância e mais $\epsilon(\infty)$ que podem ser ajustados durante o processo de ajuste da função $N(\lambda)$ com as curvas experimentais. Se só for considerado um pico de ressonância, por exemplo, existem quatro parâmetros associados ao modelo.

Uma aproximação bastante útil e comum pode ser realizada se o material da amostra que se deseja medir é completamente transparente à radiação incidente em toda a região do espectro em que o elipsômetro trabalha (como é o caso do SiO_2 e do Si_3N_4 , por exemplo, para elipsômetros convencionais). Nesses casos, tem-se que:

$$\Gamma_j \ll \frac{\omega_{0,j}^2 - \omega^2}{\omega} \quad (3.25)$$

para todas as frequências de ressonância, ou seja, pode-se aproximar $\Gamma_j = 0$ para qualquer j . Nessa aproximação, as Eqs. (3.23) e (3.24) se tornam:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon(\infty) + \sum_j \frac{A_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2} \quad (3.26)$$

$$\epsilon_i(\omega) = 0. \quad (3.27)$$

As Eqs. (3.26) e (3.27) são o modelo de *Sellmeier*. Pode-se ver que este modelo possui dois parâmetros utilizados durante o ajuste para cada ressonância, pois $\Gamma = 0$. Como ϵ_i é nulo, a constante dielétrica no modelo de Sellmeier é um número real. Portanto, o índice de refração neste modelo não possui parte imaginária - i.e., o coeficiente de extinção é nulo - e, portanto, neste modelo o material não absorve radiação alguma.

No modelo de Sellmeier, o índice de refração é dado por:

$$n(\lambda) = \sqrt{a + \sum_j \frac{b_j \lambda^2}{\lambda^2 - c_j^2}} \quad (3.28)$$

e $k(\lambda) = 0$ (a dependência foi passada de ω para λ por mera conveniência). a , b_j e c_j são os parâmetros do modelo de Sellmeier que serão ajustados.

Para SiO_2 , são utilizadas duas frequências de ressonância. Porém, uma delas corresponde a comprimentos de onda muito maiores do que os que são utilizados pelo equipamento (i.e., $c_k \gg \lambda$ para a ressonância k). Assim, o índice de refração do SiO_2 é dado por

$$n_{\text{SiO}_2}(\lambda) = \sqrt{a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c^2} + d\lambda^2}. \quad (3.29)$$

Os valores de a , b , c e d na Eq. (3.29) são $a = 1,3000$, $b = 0,81996$, $c = 0,10396 \mu m$ e $d = 0,01082 \mu m^{-2}$, correspondendo a um erro máximo de 0,07% em comparação aos valores experimentais do índice de refração do SiO_2 (HERZINGER et al., 1998).

Modelos mais complexos podem ser desenvolvidos a partir do modelo de Lorentz. Por exemplo, um bastante utilizado (que, no entanto, não será discutido em detalhes aqui), é o de *Tauc-Lorentz*, que incorpora no modelo de Lorentz a possibilidade de transições entre bandas (o modelo de Lorentz assume sempre que o elétron está preso no átomo, sem possibilidade de ser excitado para estados não-localizados). Esse modelo é frequentemente utilizado para modelar materiais semicondutores amorfos. A referência (TOMPKINS; IRENE, 2005) apresenta diversos modelos para as funções ópticas de muitos tipos de materiais diferentes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Decaimento da Fotocondutividade

Como discutido na Seção 3.2, ao incidir um pulso de radiação eletromagnética na amostra, pares elétron-lacuna são gerados, resultando num estado de alta injeção na lâmina de Si. Desta forma, a condutância da amostra é diretamente proporcional à quantidade de portadores de carga gerados, que decaem exponencialmente com uma constante de decaimento igual ao tempo de vida efetivo dos portadores de carga minoritários. Por meio de um acoplamento indutivo entre uma bobina e a lâmina de Si, então, pode-se monitorar a condutância da lâmina de Si em função da diferença de potencial na bobina e, assim, monitorar o decaimento dos portadores gerados pelo pulso. Dessa forma, determina-se o tempo de vida dos portadores de carga minoritários por meio do decaimento da fotocondutividade da lâmina analisada. Um diagrama do equipamento é mostrado na Figura 4.1.

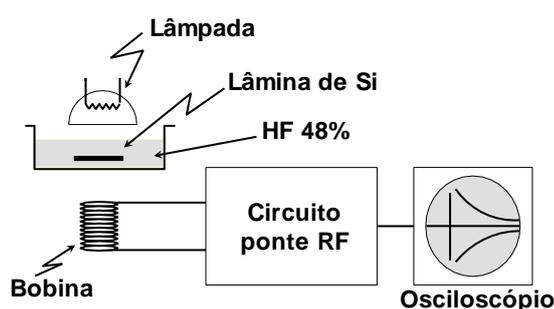


Figura 4.1: Sistema de medição de tempo de vida dos portadores de carga minoritários com a técnica de decaimento da fotocondutividade.

Existem dois principais métodos de utilizar o decaimento da fotocondutividade (PCD) para medições do tempo de vida (CUEVAS; MACDONALD, 2004): (1) realizar a medida do PCD em estado transiente e (2) realizar a medida em estado quase-estacionário (QSSPCD - *quasi-steady-state photoconductance decay*). A técnica de

PCD em estado transiente foi discutida na Seção 3.2. Na técnica de QSSPCD, a amostra é iluminada por um pulso de radiação visível e/ou infravermelha que possui um tempo de decaimento muito maior do que o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários. Assim, pode-se assumir que em cada instante do decaimento da iluminação a quantidade de portadores minoritários já se estabilizou e, portanto, é constante. A medida, portanto, é o resultado de quatro etapas:

1. Irradiação da amostra com um pulso de decaimento lento;
2. Medição da condutância da amostra ao mesmo tempo em que se mede a irradiância incidente;
3. Conversão do valor da condutância para um valor de concentração de portadores minoritários média, Δn , e o valor da irradiância para um valor de taxa de geração de portadores minoritários, G ;
4. Cálculo do tempo de vida com a equação:

$$\tau = \frac{\Delta n}{G} \quad (4.1)$$

As etapas 2-4 são realizadas para cada instante do decaimento do pulso de radiação incidente, que corresponde a valores um pouco diferentes de “estados estacionários” do nível de injeção. A irradiância, no passo 2, é medida com uma célula solar padrão, onde a corrente elétrica de curto-circuito, em condições padrão de medida, é conhecida.

As duas técnicas foram utilizadas neste trabalho. Para lâminas que apresentavam tempo de vida maior que 200 μs , a técnica de PCD transiente foi utilizada, com um tempo de decaimento da lâmpada de excitação de $\sim 30 \mu\text{s}$. Para lâminas com $\tau < 200 \mu\text{s}$, a técnica de QSSPCD foi utilizada, com um tempo de decaimento da lâmpada de excitação de $\sim 2 \text{ ms}$.

É importante notar que o tempo de vida medido com ambas as técnicas é o τ_{eff} , que depende de fatores tanto da superfície, por meio da velocidade de recombinação de superfície, S , quanto do volume, por meio do tempo de vida dos portadores minoritários no volume da lâmina de silício, τ_b :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{W} \quad (4.2)$$

como também apresentado na Eq. (3.11).

A Eq. (4.2) mostra como o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários é afetado por contaminantes no volume e na superfície. Quando a lâmina é contaminada em fornos de oxidação, τ_b diminui e, conseqüentemente, τ_{eff} também. Quando a lâmina não possui suas superfícies passivadas de forma eficaz, S possui valor alto e, conseqüentemente, τ_{eff} diminui.

Para separar os efeitos de contaminação e de passivação no tempo de vida dos portadores minoritários, é necessário separar os dois fatores da Eq. (4.2). Assim, é usual realizar a medida de PCD com a lâmina imersa em ácido fluorídrico (HF) concentrado (48%). Isso é realizado porque a passivação atribuída ao HF em lâminas de Si é eficiente, resultando em velocidades de recombinação de superfície menores que 1 cm/s (YABLONOVITCH et al., 1986). Dessa forma, pode-se desprezar o segundo termo na Eq. (4.2) e determinar τ_b . Conhecendo τ_b , então, pode-se determinar S com a Eq. (4.2) medindo novamente τ_{eff} , desta vez com a lâmina com SiO₂, sem imergi-la em HF.

Neste trabalho, utilizou-se o equipamento WCT-120 da empresa Sinton Consulting para medição do tempo de vida dos portadores de carga minoritários. O equipamento utiliza uma lâmpada de xenônio e filtro passa-alta de 700 nm para produção de portadores de carga na lâmina. A calibração do equipamento foi realizada antes das medições utilizando uma lâmina padrão, onde o tempo de vida e a resistividade são conhecidos. A partir de medições repetidas em 10 dias diferentes do tempo de vida de uma única lâmina de Si, foi estimado que o erro máximo do equipamento na medida do tempo de vida é da ordem de 5 %.

4.2. Elipsometria

Além da medida de tempo de vida, também realizou-se a medida da espessura do óxido crescido por meio da técnica de elipsometria. O modelo utilizado

para ajuste das curvas experimentais foi o proposto por (HERZINGER et al., 1998), que utiliza o modelo de Sellmeier com duas frequências de ressonância, possuindo quatro parâmetros de ajuste além da espessura do filme de SiO₂, como discutido na Seção 3.3.

Um problema recorrente da elipsometria para caracterização de células solares é o fato de as superfícies destas serem texturadas, fazendo com que a reflexão na amostra não seja especular. O método usual de contornar este problema, utilizado neste trabalho, é realizar a medida com a lâmina inclinada aproximadamente em 55°, fazendo com que o feixe de luz incida numa das faces das micropirâmides e seja refletida especularmente na direção do detector.

4.3. Curva I-V e Resposta Espectral

As células solares foram caracterizadas por sua curva I-V e resposta espectral. A curva I-V foi obtida com um simulador solar, onde a célula foi iluminada por uma lâmpada que produz irradiância de 1000 W/m² e espectro AM1,5G na célula. Durante a medição, a temperatura dos dispositivos foi mantida em 25 °C. Essas condições são padronizadas internacionalmente para medição da eficiência de células solares.

A resposta espectral foi obtida iluminando a célula solar com radiação monocromática, numa faixa de 300 a 1100 nm de comprimento de onda. A corrente elétrica produzida pela célula foi, então, medida em função do comprimento de onda incidente. Desta forma, pôde-se obter a eficiência quântica externa das células produzidas. A partir da medição da refletância da célula, então, obteve-se, também, a eficiência quântica interna das células solares produzidas.

4.4. Metodologia para Teste de Limpeza do Tubo de Oxidação com Trans-LC e para Avaliação da Passivação dos Filmes de SiO₂ em Lâminas de Silício sem Regiões Dopadas

Na Tabela 4.1 está mostrada a sequência das etapas utilizadas para obter as camadas de óxido de silício analisadas, com as etapas de caracterização do óxido

incluídas. Em cada teste de oxidação realizado, a etapa 5 possuía parâmetros (temperatura e tempo de oxidação) diferentes. A Tabela 4.2 mostra os processos que produziram óxidos com espessuras maiores que 50 nm. A Tabela 4.3, por sua vez, mostra os processos que produziram óxidos finos, com espessuras da ordem de 10 nm. Também é mostrado nessas tabelas as espessuras dos óxidos crescidos, determinadas por elipsometria.

Tabela 4.1: Processo de oxidação das lâminas de silício, incluindo a etapa de limpeza do tubo.

Etapa	Descrição da Etapa
1	Limpeza química RCA das lâminas.
2	Medição do tempo de vida inicial dos portadores minoritários.
3	Limpeza do forno com TLC e O ₂ .
4	Carregamento do forno com as lâminas.
5	Oxidação na temperatura, tempo e gases desejados.
6	Recozimento em N ₂ .
7	Descarregamento das lâminas.
8	Medição do tempo de vida dos portadores minoritários com SiO ₂ .
9	Medição da espessura do filme por elipsometria.
10	Ataque em HF e limpeza química RCA.
11	Medição do tempo de vida dos portadores minoritários (em HF 48%).

Para os óxidos espessos, da Tabela 4.2, a limpeza foi realizada durante a própria oxidação. Isto é, o TLC foi introduzido no forno durante a oxidação em si. Para os óxidos finos, da Tabela 4.3, no entanto, o TLC não foi introduzido no forno durante a oxidação devido ao pouco tempo em que o oxigênio está presente no tubo. Portanto, antes de cada uma dessas oxidações foram realizadas limpezas iniciais de duas horas em altas temperaturas, de 1000 e 1100 °C.

Tabela 4.2. Parâmetros dos processos para obtenção de óxidos espessos com TLC durante a oxidação e espessura dos óxidos crescidos.

Processo	Oxidação		Espessura (nm)
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
A	1000	30	81,9 ± 0,6
B	1000	120	147,8 ± 0,2
C	1050	60	164,2 ± 0,6
D	1100	120	275,2 ± 0,3

Foram utilizados dois tipos de lâminas de Si monocristalino tipo p: (1) Si-PV-FZ, crescido pela fusão zonal flutuante para aplicações em células solares, de resistividade no intervalo 1-20 Ω.cm e tempo de vida inicial da ordem de 200 –

500 μs e (2) Si-Cz, crescido pela técnica Czochralski, grau solar, de resistividade no intervalo 1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$ e tempo de vida inicial da ordem de 10 – 50 μs . Antes da oxidação, as lâminas foram texturadas e limpas com procedimento RCA2 padrão (REINHARDT; KERN, 2008). Foram utilizadas de uma a três lâminas em cada um dos processos das Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros dos processos para obtenção de óxidos finos com limpeza inicial sem TLC durante a oxidação e espessuras dos óxidos crescidos.

Processo	Temperatura de processo de limpeza ($^{\circ}\text{C}$)	Oxidação		Espessura (nm)
		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	
1	1000	800	7	~3
2	1100	800	7	~3
3	1100	800	60	~10
4	1100	1000	5	15,1 \pm 0,1

As medidas de tempo de vida foram realizadas após cada etapa de processamento das lâminas. O tempo de vida inicial, $\tau_{b, \text{inicial}}$, foi medido com a lâmina imersa em HF 48%, após a limpeza inicial em RCA2 e antes da oxidação. Então, após a oxidação, foi medido o τ das lâminas com a camada de SiO_2 , sem imergi-las em HF, obtendo o parâmetro $\tau_{\text{óxido}}$. Em seguida, o óxido produzido foi retirado com uma nova etapa de limpeza, onde a lâmina foi imersa em HF e, então, foi realizada uma nova etapa de limpeza RCA2. Então, o tempo de vida das lâminas foi medido novamente, obtendo-se o parâmetro $\tau_{b, \text{final}}$.

4.5. Processo de Fabricação das Células Solares Passivadas com SiO_2

A estrutura final das células que foram fabricadas é mostrada na Figura 4.2. Os passos de fabricação desta estrutura são mostrados sequencialmente na Tabela 4.4. Esse processo de fabricação de células solares foi otimizado experimentalmente em trabalhos anteriores (ZANESCO; MOEHLECKE, 2016). As lâminas que foram utilizadas para fabricar as células eram de tipo Cz e grau solar, que corresponde a uma lâmina de menor custo, porém, com maior concentração de defeitos e impurezas em comparação às lâminas de Si utilizadas em microeletrônica.

Inicialmente, as lâminas de silício Cz tipo p e grau solar são texturadas. A texturação foi realizada em um banho de solução de KOH e álcool isopropílico. Esse tipo de ataque químico produz uma taxa de *etching* anisotrópica, onde os planos <100> são atacados mais rapidamente do que os planos <111>. O resultado é uma superfície com saliências piramidais da ordem de micrômetros. O procedimento de texturação é padrão na indústria PV e as proporções de reagentes químicos já foram otimizadas em trabalhos prévios. Em sequência, as lâminas são limpas por meio de uma limpeza RCA (REINHARDT; KERN, 2008).

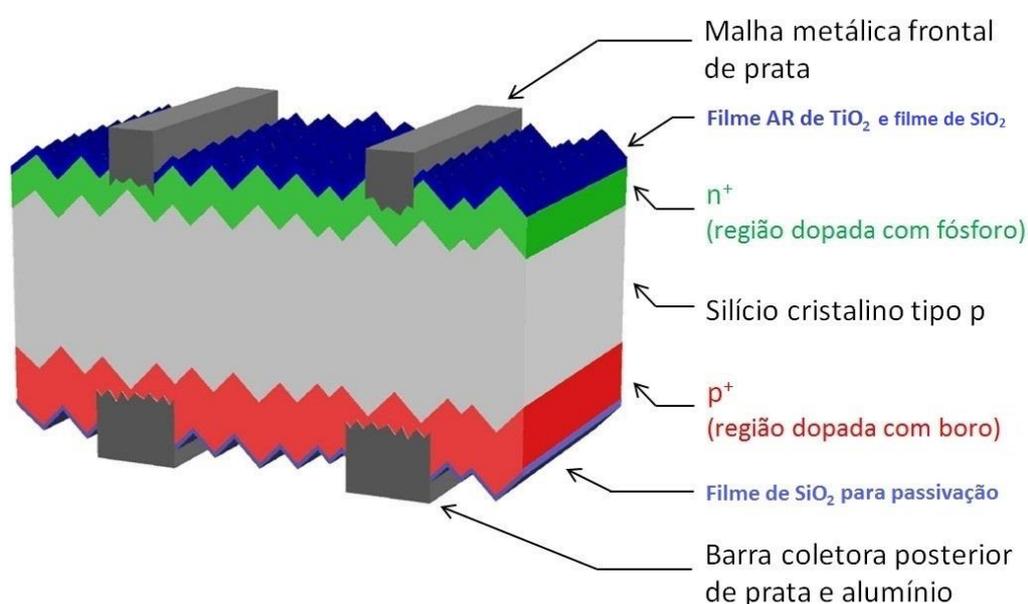


Figura 4.2: Estrutura final da célula solar produzida neste trabalho.

Após a preparação das superfícies da lâmina, a difusão de boro que formará o campo retrodifusor $p-p^+$ foi realizada. Esta difusão foi realizada depositando um composto líquido contendo boro pela técnica de *spin-on* e, então, introduzindo a lâmina numa estufa para secagem do solvente. O processo de difusão foi realizado num tubo de quartzo em temperatura de 970 °C. O próximo passo foi a retirada dos óxidos produzidos durante a difusão, que é realizada em ambiente oxidante. Os óxidos produzidos desta forma são ricos em boro e apresentam taxas de corrosão em HF bastante inferiores em relação a óxidos puros (CAMPBELL, 2008). O processo de difusão dos dopantes está baseada na solicitação de patente junto ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) (ZANESCO; MOEHLECKE, 2012).

Tabela 4.4. Sequência de processos realizados para fabricação das células solares deste trabalho.

Ataque anisotrópico
Limpeza química
Difusão de boro e oxidação
Limpeza química
Difusão de fósforo
Limpeza química
Oxidação
Deposição do filme AR
Deposição dos contatos metálicos
Queima das pastas metálicas
Corte a laser

Em seguida, foi realizada a difusão do fósforo para formação da junção *p-n*. Essa difusão foi realizada por meio de um processo similar à de boro, sendo executada em tubo de quartzo em alta temperatura com POCl_3 . Após a difusão, uma nova etapa de limpeza e remoção dos óxidos é realizada.

Com a junção *p-n* e o campo retrodifusor *p-p⁺* formados, a lâmina foi oxidada para passivar suas superfícies. O óxido desejado aqui é fino (~10 nm) (ZANESCO; MOEHLECKE, 2015), pois a existência de um filme espesso de SiO_2 entre o substrato e um filme AR de TiO_2 pode resultar num aumento da refletância. Além disso, óxidos finos são mais rápidos de produzir, o que é uma qualidade atrativa sob o ponto de vista de produção industrial de células solares. No entanto, para analisar a passivação das superfícies, diversas condições de oxidação foram testadas, onde as temperaturas de oxidação variaram de 770 a 920 °C e os tempos de oxidação de 7 a 90 minutos. Estas temperaturas e tempos foram escolhidas com o objetivo de obter óxidos com espessuras de 5 a 90 nm na face dopada com fósforo e de 1 a 15 nm na face dopada com boro. Uma etapa de recozimento em N_2 por 10 min foi realizada após todas as oxidações. A temperatura dessa etapa foi sempre a mesma da oxidação.

Após a oxidação, uma etapa de recozimento do óxido em ambiente inerte, de N_2 , foi realizada na mesma temperatura que a etapa de oxidação e com duração de 10 min. O recozimento do óxido não foi alterado durante os diferentes testes.

O tempo de vida efetivo dos portadores minoritários foi medido antes e depois da oxidação. Essas medidas forneceram a principal caracterização da qualidade de passivação do óxido, pois determinaram o quanto o filme de SiO_2 é capaz de reduzir a velocidade de recombinação de superfície. Também foi caracterizado o filme AR e o filme de SiO_2 via elipsometria, no intuito de medir a espessura e o índice de refração dos filmes.

Depois da oxidação, o filme antirreflexo foi depositado. O filme utilizado foi de TiO_2 produzido por evaporação com feixe de elétrons. Esse processo também já é padrão e seus parâmetros já foram otimizados em outros trabalhos. A espessura média dos filmes produzidos foi de ~ 60 nm, o que corresponde à menor refletância da superfície. Porém, a espessura do filme AR também foi otimizada para este trabalho, dada a influência do filme de SiO_2 na refletância das células solares produzidas.

O último passo foi a deposição dos contatos elétricos da célula solar, realizada por serigrafia, onde uma pasta contendo o metal de interesse é depositada sobre a lâmina de Si com auxílio de uma máscara que contém o padrão da malha metálica. A lâmina foi posta debaixo da máscara e um rodo pressionou a pasta contra a máscara, produzindo o padrão da malha metálica na lâmina. Depois, as pastas foram secadas num forno de esteira, onde o solvente foi evaporado e o metal foi fixado na superfície da lâmina. As temperaturas utilizadas para este propósito são de 270 °C para a pasta PV3N1 (Al/Ag), utilizada para os contatos da superfície posterior, e 300 °C para a pasta PV17F (Ag), utilizada para os contatos da superfície frontal.

Depois de secar as pastas, a lâmina foi passada novamente pelo forno de esteira para a realização do processo de queima (LUQUE; HEGEDUS, 2003). A temperatura utilizada foi de 860 °C e a velocidade da esteira foi de 300 cm/min (ZANESCO; MOEHLECKE, 2012, 2016). Nessa alta temperatura, o metal é capaz

de perfurar o filme dielétrico e produzir o contato elétrico entre metal e substrato de silício. Depois de formar os contatos, a lâmina foi cortada com laser, completando o processo de fabricação das células solares.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação da Limpeza dos Fornos de Oxidação com Trans-LC e do Efeito da Oxidação no Tempo de Vida dos Portadores Minoritários

As medições do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para lâminas com óxidos espessos são apresentadas na Tabela 5.1. Observou-se que o processo térmico não degrada o τ para as lâminas de Si-Cz. Inclusive, em 3 dos 4 casos, foi observado um aumento do tempo de vida medido em HF 48 % após a oxidação. Isso indica que o processo térmico de oxidação não reduziu a qualidade das lâminas e, nos casos de aumento de tempo de vida, resultou em alguma forma de *gettering* de impurezas durante a oxidação.

Tabela 5.1: Medidas do tempo de vida dos portadores de carga minoritários para as lâminas de silício FZ e Cz que foram oxidadas segundo os processos apresentados na Tabela 4.2. O nível de injeção foi de 10^{15} cm^{-3} .

Processo	Silício FZ			Silício Cz		
	$\tau_{b, inicial}$ (μs)	$\tau_{\text{óxido}}$ (μs)	$\tau_{b, final}$ (μs)	$\tau_{b, inicial}$ (μs)	$\tau_{\text{óxido}}$ (μs)	$\tau_{b, final}$ (μs)
A	-	-	-	15 ± 5	$8,7 \pm 0,6$	15 ± 6
B	434 ± 22	$14,1 \pm 0,7$	$13,7 \pm 0,7$	20 ± 5	$8,3 \pm 0,5$	24 ± 6
C	234 ± 12	24 ± 1	26 ± 1	24 ± 1	$9,9 \pm 0,5$	33 ± 2
D	513 ± 26	141 ± 7	134 ± 7	$16,7 \pm 0,8$	48 ± 2	43 ± 2

No entanto, em relação à passivação proporcionada pelos óxidos produzidos nas lâminas de Si-Cz, observa-se que para os processos A, B e C o $\tau_{\text{óxido}}$ ficou abaixo dos valores obtidos com as lâminas imersas em HF 48%, indicando que o método de passivação não foi eficaz. Para exemplificar, pode-se avaliar a velocidade de recombinação de superfície para o óxido obtido no processo B. Considerando $S = 0,25 \text{ cm/s}$ para a lâmina imersa em HF 48 %, como determinado por Yablonoitch et al. (1986), uma espessura da lâmina de $200 \mu\text{m}$ e o valor $\tau_{b, final}$ de $24 \mu\text{s}$, pode-se

estimar τ_b por meio da Eq (3.11), obtendo-se $\tau_b = 25,5 \mu s$. Com esse valor, pode-se estimar S para a superfície com óxido usando novamente a Eq. (3.11) e o valor de $\tau_{eff} = 8,3 \mu s$, obtendo-se $S = 800 \text{ cm/s}$, valor elevado para uma superfície com baixa concentração de impurezas aceitadoras. Para o processo D, por outro lado, obteve-se $\tau_{\text{óxido}} > \tau_{b,final}$. Isso indica que a passivação proporcionada pelo óxido foi melhor que a do HF 48%. No entanto, camadas de SiO_2 com espessuras elevadas não podem ser facilmente integradas em processos de fabricação de células solares, onde desejam-se filmes de SiO_2 com espessuras menores que $\sim 20 \text{ nm}$ (GREEN, 1995).

Para as lâminas de Si-FZ com óxidos espessos (Tabela 5.1), com $\tau_{b,initial}$ no intervalo de 200 a 500 μs , observou-se que todos os processos de oxidação degradaram o tempo de vida dos portadores minoritários. Portanto, o TLC não foi capaz de coletar de forma eficaz todas as impurezas contidas no forno. No entanto, para o processo D, observou-se uma queda menor no tempo de vida final em relação aos demais processos. Este foi o processo de menor contaminação das lâminas, condições em que o TLC conseguiu parcialmente coletar as impurezas normalmente existentes em fornos de tubos de quartzo (SCHMIDT, 1981). Concluiu-se que temperaturas elevadas são necessárias para a obtenção de uma limpeza apropriada de fornos de oxidação.

Em relação à passivação dos óxidos produzidos nas lâminas de Si-FZ, para os processos B, C e D, o tempo de vida medido para lâminas com óxido foi similar ao proporcionado pela medida em HF 48%, indicando que a passivação atribuída ao óxido foi eficaz.

A Tabela 5.2 mostra os resultados de tempo de vida dos portadores minoritários obtidos para as oxidações que produziram camadas de SiO_2 com espessura reduzida, da ordem de 3 nm a 15 nm. É possível notar que todos os processos realizados degradaram as lâminas, pois $\tau_{b,final}$ é menor que $\tau_{b,initial}$. Cabe comentar que a oxidação sem limpeza prévia em TLC já foi avaliada no NT-Solar/PUCRS e também se observou que houve degradação do tempo de vida dos portadores minoritários. Somente no processo 2 constatou-se que o tempo de vida

final medido em HF 48% atingiu 78 μs , valor relativamente elevado quando comparado aos demais resultados de $\tau_{b,final}$. Isso indica que o TLC foi parcialmente eficaz em coletar as impurezas metálicas do forno nesse caso. Concluiu-se, portanto, que para evitar contaminação é necessário realizar limpezas em altas temperaturas (de 1100 °C ou maior) e que a oxidação deve ser realizada em baixas temperaturas e por pouco tempo de oxidação.

Tabela 5.2: Medidas de tempo de vida dos portadores de carga minoritários para as lâminas de silício FZ e Cz que foram oxidadas segundo os processos apresentados na Tabela 4.3. O nível de injeção foi de 10^{15} cm^{-3} .

Processo	Silício FZ			Silício Cz		
	$\tau_{b, inicial} (\mu\text{s})$	$\tau_{\text{óxido}} (\mu\text{s})$	$\tau_{b, final} (\mu\text{s})$	$\tau_{b, inicial} (\mu\text{s})$	$\tau_{\text{óxido}} (\mu\text{s})$	$\tau_{b, final} (\mu\text{s})$
1	772 \pm 39	1,5 \pm 0,1	2,0 \pm 0,1	46 \pm 2	2,1 \pm 0,1	3,2 \pm 0,2
2	545 \pm 27	9,2 \pm 0,5	78 \pm 4	-	-	-
3	-	-	-	20 \pm 1	7,0 \pm 0,4	12,0 \pm 0,6
4	39 \pm 2	14,0 \pm 0,7	10,1 \pm 0,5	-	-	-

Comparando os valores de $\tau_{\text{óxido}}$ com os valores de $\tau_{b, final}$, pode-se estimar a velocidade de recombinação de superfície destes óxidos finos. Nota-se que, com exceção do processo 4, os óxidos produzidos não foram eficazes em passivar as superfícies das lâminas de Si. Como a velocidade de recombinação em superfície para a lâmina imersa em HF é desprezível, tem-se $\tau_b = \tau_{b, final} = 12 \mu\text{s}$, para a amostra do processo 3. Com esse valor e sabendo-se que $W = 200 \mu\text{m}$, pode-se estimar S para a superfície com óxido usando novamente a Eq. (3.11) e o valor de $\tau_{eff} = 7,0 \mu\text{s}$, obtendo-se $S = 600 \text{ cm/s}$, valor elevado para uma superfície com baixa dopagem.

5.2. Dependência da Passivação com SiO₂ com o Tempo e Temperatura de Oxidação

5.2.1. Temperatura de Oxidação

A Tabela 5.3 mostra os parâmetros elétricos das células solares produzidas com processos onde o tempo de oxidação, t_{oxi} , foi mantido fixo em 7 min e a

temperatura de oxidação, T_{oxi} , foi alterada entre 770 e 920 °C. Os demais parâmetros de fabricação das células foram mantidos fixos.

Tabela 5.3: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO₂ térmico em função da temperatura de oxidação. O tempo de oxidação foi de 7 min. A espessura, medida por elipsometria, também é mostrada.

T_{oxi} (°C)	Número de Amostras	Espessura Óxido (nm)		V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
		Frontal	Post.				
770	4	6,8	1,2	594,5 ± 1,9	34,05 ± 0,03	0,769 ± 0,007	15,6 ± 0,1
800	3	12,1	2,5	595,0 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,764 ± 0,008	15,3 ± 0,2
830	4	17,6	3,7	601,3 ± 1,5	33,9 ± 0,2	0,779 ± 0,004	15,9 ± 0,1
860	4	18,5	4,9	601,9 ± 0,7	33,2 ± 0,1	0,793 ± 0,003	15,9 ± 0,1
890	5	23,4	7,2	599,2 ± 0,9	32,5 ± 0,1	0,792 ± 0,003	15,4 ± 0,1
920	4	24,2	13,6	592,6 ± 2,8	31,7 ± 0,3	0,794 ± 0,003	14,9 ± 0,2

Primeiramente, nota-se que a espessura dos óxidos obtidos na superfície frontal é maior que as esperadas segundo a teoria convencional de Deal-Grove, discutida na seção 2.2.1. Na superfície posterior, no entanto, a espessura do óxido crescido é como esperada. Isso é consequência do aumento da taxa de crescimento de óxido em superfícies altamente dopadas com fósforo, como já discutido por diversos autores (DEAL; SKLAR, 1965).

Em relação às tensões de circuito aberto, observa-se que existe uma temperatura de oxidação que maximiza a V_{oc} , pois essa aumenta com T_{oxi} para $770\text{ °C} < T_{oxi} < 860\text{ °C}$ mas diminui para $890\text{ °C} < T_{oxi} < 920\text{ °C}$, permanecendo aproximadamente igual para $T_{oxi} = 830\text{ °C}$ e $T_{oxi} = 860\text{ °C}$. Esses resultados indicam que os óxidos espessos proporcionam melhor passivação de superfícies das células solares. Aumentando a temperatura de oxidação (e, portanto, aumentando a espessura do óxido), obtém-se uma velocidade de recombinação de superfície menor, um tempo de vida efetivo dos portadores minoritários maior e, assim, uma V_{oc} maior. Isso explica o aumento da V_{oc} para $770\text{ °C} < T_{oxi} < 860\text{ °C}$. No entanto, sabe-se que altas temperaturas resultam em maiores concentrações de contaminantes (como, por exemplo, átomos de Fe, Cu e Na), de defeitos estruturais (como vacâncias e discordâncias) e de precipitados (como de oxigênio e carbono) nas células solares. Esses contaminantes e defeitos reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários e, portanto, reduzem a V_{oc} . Isso explica a diminuição da V_{oc}

para $860\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{oxi} < 920\text{ }^{\circ}\text{C}$. A dependência da V_{oc} com T_{oxi} está mostrada na Figura 5.1.

A partir dos dados da Tabela 5.3 também se observa uma correlação negativa entre T_{oxi} e a J_{sc} . Essa correlação, também demonstrada na Figura 5.1, pode ser consequência de dois fatores: (1) Aumento da refletância das amostras, pois a face frontal é recoberta por um filme fino de SiO_2 sob um filme fino de TiO_2 . O aumento da refletância significa que menos fótons são absorvidos pela célula, resultando em menos pares elétron-lacuna sendo gerados e, portanto, uma menor corrente produzida pela célula solar. (2) Diminuição do tempo de vida dos portadores minoritários devido à contaminação e/ou geração de defeitos na célula durante a oxidação (SCHMIDT, 1981). Menores tempos de vida significam que menos pares elétron-lacunas são coletados pela junção p-n da célula, diminuindo a corrente da mesma.

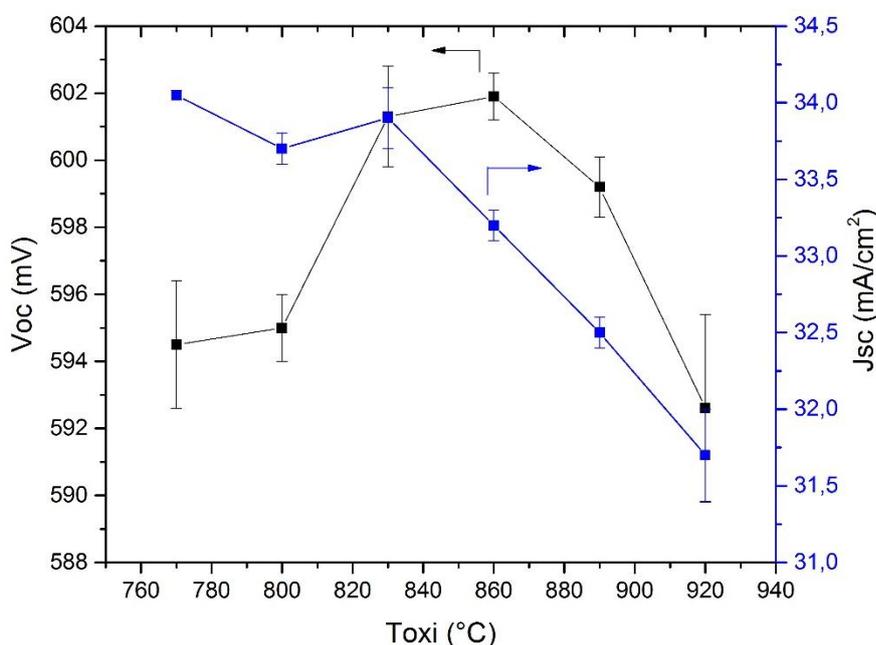


Figura 5.1: Tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito em função da temperatura de oxidação.

A Tabela 5.4 mostra os tempos de vida efetivos dos portadores de carga minoritários medidos para células oxidadas nos mesmos processos mostrados na Tabela 5.3. Nota-se que as mesmas tendências em relação à V_{oc} foram observadas para o τ das lâminas oxidadas. De fato, a correlação entre a V_{oc} e τ pode ser vista na

Figura 5.2, corroborando a interpretação de que é a passivação das superfícies e a contaminação das lâminas que alteram a tensão de circuito aberto das células solares na Tabela 5.3.

Na Figura 5.3 estão mostradas as respostas espectrais, refletâncias e EQI's das três células mais eficientes processadas a 800 °C, 860 °C e 920 °C. Apenas três das seis curvas são mostradas para facilidade de exibição. Na Figura 5.4 é mostrada a dependência da EQI com a temperatura de oxidação para dois comprimentos de onda incidentes diferentes: 400 e 1000 nm. Como discutido na Seção 3.1, a EQI para λ de 400 nm indica a qualidade de passivação da superfície frontal, enquanto para 1000 nm a EQI indica a qualidade de passivação da superfície posterior e o tempo de vida dos portadores minoritários na base.

Tabela 5.4: Tempo de vida inicial e pós-oxidação medido em lâminas oxidadas com diferentes temperaturas de oxidação e com $t_{oxi} = 7 \text{ min}$.

T_{oxi} (°C)	Espessura do Óxido (nm)		τ inicial	τ pós-oxidação a seco
	Frontal	Posterior		
770	6,8	1,2	47	19
800	12,1	2,5	49	20
830	17,6	3,7	43	59
860	18,5	4,9	39	55
890	23,4	7,2	55	38
920	24,2	13,6	56	17

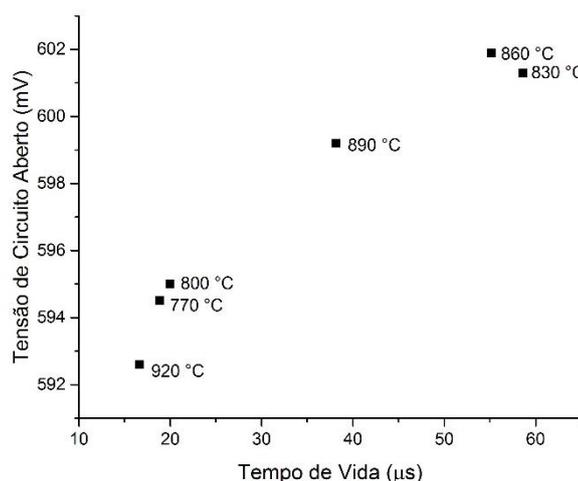
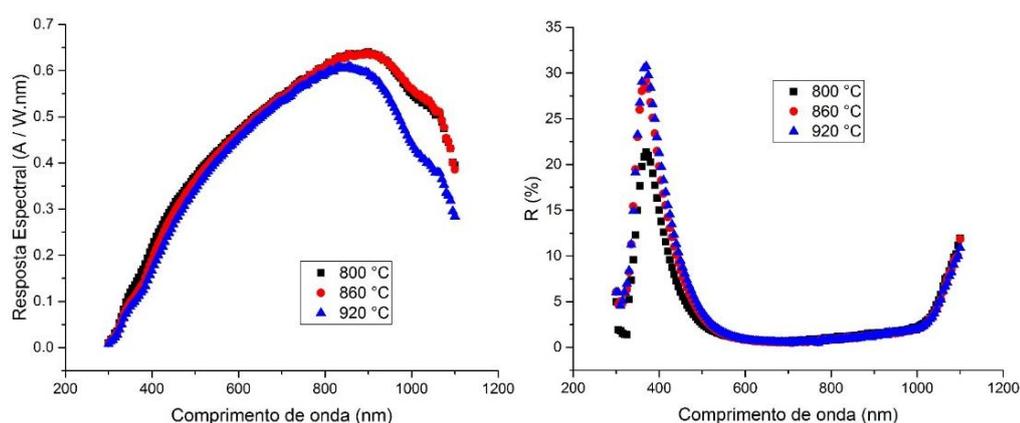


Figura 5.2: Relação entre os valores medidos de V_{oc} e τ para as diferentes temperaturas de oxidação.

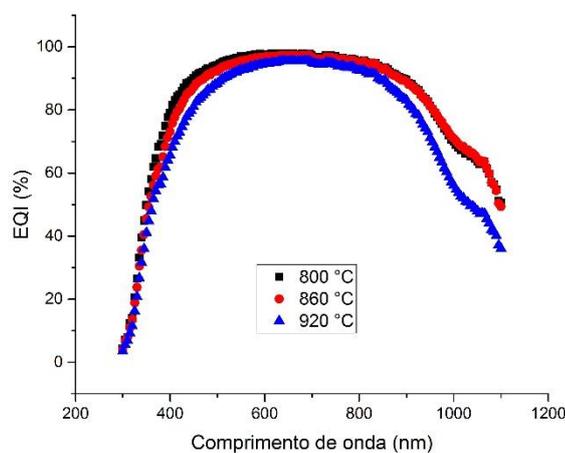
A resposta espectral inferior na faixa do infravermelho observada para maiores temperaturas de oxidação, na Figura 5.3a, confirma o fato de que para

maiores T_{oxi} a J_{sc} diminui. Porém, a partir da Figura 5.3b, pode-se concluir que essa dependência não é consequência do aumento de refletância da célula. Apesar de a refletância aumentar na região de 400 nm para óxidos mais espessos, a resposta espectral da célula permite afirmar que não é essa a causa da diminuição da J_{sc} , já que a resposta espectral diminui para λ a partir de ~ 850 nm, e não para 400 nm. Portanto, conclui-se que a diminuição da J_{sc} para altas temperaturas de oxidação é consequência da contaminação da célula durante a sua exposição a altas temperaturas, o que diminui o tempo de vida dos portadores minoritários. Essa conclusão é corroborada pelo fato de que as maiores temperaturas de oxidação resultaram em menores tempos de vida medidos. As mesmas conclusões podem ser obtidas observando as curvas de EQI na Figura 5.3c, que mostra que a principal perda de eficiência da célula para altas temperaturas ocorre para maiores comprimentos de onda.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.3: (a) Resposta espectral, (b) refletância e (c) eficiência quântica interna de três células oxidadas em diferentes temperaturas.

Para pequenos comprimentos de onda, no entanto, nota-se um comportamento diferente da EQI em função de T_{oxi} , evidenciada na Figura 5.4. Apesar de a EQI diminuir com T_{oxi} para $\lambda = 400 \text{ nm}$, ela aumenta para $\lambda = 1000 \text{ nm}$, indicando que é a passivação da superfície posterior que aumenta para óxidos mais espessos. Portanto, conclui-se que o aumento da V_{oc} observado entre 770 e 860 °C, na Tabela 5.3, é consequência do aumento de passivação da face posterior, e não frontal. De fato, a eficiência quântica interna da célula para pequenos comprimentos de onda é deteriorada para maiores temperaturas, o que, provavelmente, é consequência do aumento de profundidade da junção p-n ao passar pelo processo térmico adicional para oxidação.

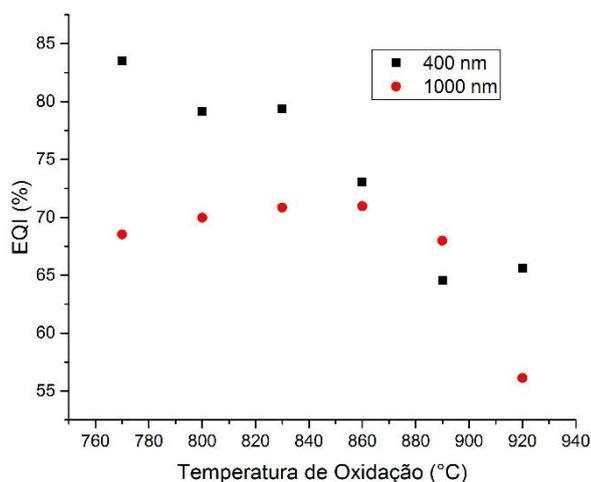


Figura 5.4: Eficiência quântica interna em função da temperatura de oxidação para comprimentos de onda de 400 e 1000 nm.

A partir desses resultados, conclui-se que os melhores filmes de SiO_2 (isto é, que resultam em maiores V_{oc} 's) são fabricados em temperaturas no intervalo de 830 °C e 860 °C, pois assim a contaminação das células é minimizada e existe passivação de superfícies proporcionada pelo óxido.

5.2.2. Tempo de Oxidação

A Tabela 5.5 mostra os parâmetros elétricos das células solares produzidas com processos onde o tempo de oxidação foi alterado e a temperatura de oxidação foi mantida fixa em 800 °C. Todos os demais parâmetros de fabricação nos diferentes processos também foram mantidos fixos. Como esperado, nota-se que a V_{oc} aumenta com o tempo de oxidação até 45 min e a J_{sc} diminui. O FF não apresentou correlação apreciável com o tempo de oxidação.

Observou-se as mesmas tendências para a dependência com a temperatura de oxidação: a J_{sc} apresenta correlação negativa com o tempo de oxidação e a V_{oc} apresenta correlação positiva, como demonstrado na Figura 5.5. Essas dependências são interpretadas da mesma forma: maiores tempos de oxidação resultam em óxidos mais espessos, que passivam melhor as superfícies da célula e aumentam sua V_{oc} , mas que também influenciam na refletância ou na concentração de defeitos e impurezas da célula e diminuem a J_{sc} . Além disso, a exposição prolongada das células a altas temperaturas também resultam em maiores concentrações de defeitos e/ou impurezas, já que se observou uma queda tanto da V_{oc} quanto da J_{sc} para $t_{oxi} = 90 \text{ min}$ em comparação a $t_{oxi} = 60 \text{ min}$.

Tabela 5.5: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO_2 térmico em função do tempo de oxidação. A temperatura de oxidação foi de 800 °C. As espessuras, medidas por elipsometria, também são mostradas.

t_{oxi} (min)	Número de Amostras	Espessura do Óxido (nm)		V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
		Frontal	Posterior				
2	2	8,5	3,1	597,9 ± 0,4	34,3 ± 0,1	0,762 ± 0,004	15,64 ± 0,02
4	3	14,1	1,6	592,8 ± 3,1	34,5 ± 0,5	0,773 ± 0,008	15,8 ± 0,2
7	3	18,3	2,5	595,0 ± 1,0	33,7 ± 0,1	0,764 ± 0,008	15,3 ± 0,2
10	4	21,6	2,2	593,0 ± 5,1	34,3 ± 0,4	0,774 ± 0,016	15,7 ± 0,4
15	5	25,0	5,7	599,7 ± 1,0	33,9 ± 0,2	0,789 ± 0,005	16,0 ± 0,1
30	5	42,9	8,3	601,3 ± 1,1	33,6 ± 0,1	0,781 ± 0,006	15,8 ± 0,2
45	3	52,6	9,5	604,2 ± 0,5	33,4 ± 0,2	0,790 ± 0,008	15,9 ± 0,1
60	4	65,6	9,0	604,2 ± 0,8	33,1 ± 0,2	0,780 ± 0,007	15,6 ± 0,2
90	4	81,4	13,9	602,6 ± 0,4	32,1 ± 0,2	0,777 ± 0,002	15,0 ± 0,1

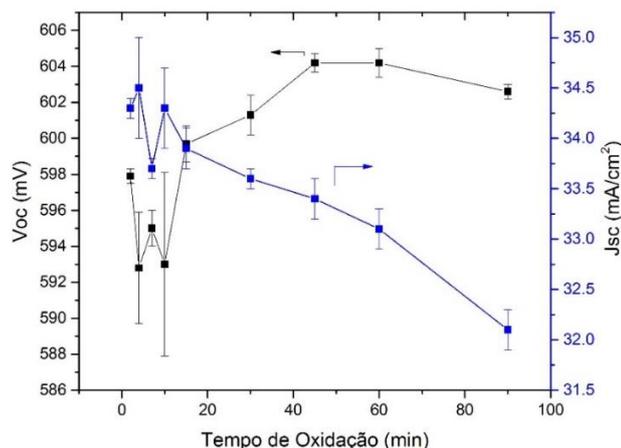


Figura 5.5: Tensão de circuito aberto e corrente de curto-circuito em função do tempo de oxidação.

É interessante observar que, a partir dos valores da Tabela 5.5, verifica-se que a correlação da V_{oc} com a espessura do óxido posterior é ainda maior que a com o tempo de oxidação em si. Isso acontece devido ao fato de que, em alguns casos, foram observadas espessuras do filme posterior levemente maiores para menores tempos de oxidação, como é o caso para os tempos de oxidação de 2 e 4 min e de 7 e 10 min. De fato, nota-se que a V_{oc} cresce monotonamente com a espessura do óxido posterior para $t_{oxi} \leq 60$ min. Presume-se que esse pequeno aumento de espessura para 2 min em relação à espessura para 4 min, assim como para 10 min em relação a 7 min, seja consequência de pequenas diferenças na concentração de dopantes na superfície das lâminas para cada processo realizado, causando crescimentos de óxidos em taxas levemente diferentes para cada processo.

É importante notar que para tempos de oxidação até 60 min a V_{oc} cresce e que para $t_{oxi} = 90$ min uma diminuição da V_{oc} é observada. Ou seja, a dependência da V_{oc} com o tempo de oxidação também apresenta um tempo de oxidação ideal. A diminuição da V_{oc} para tempos de oxidação muito elevados é, possivelmente, consequência da contaminação da lâmina por metais presentes no forno durante a oxidação ou pela geração de defeitos estruturais e precipitados na lâminas de silício.

Nota-se também na Tabela 5.5 que as eficiências das células solares produzidas com diferentes tempos de oxidação não apresentaram diferenças significativas. Isto é, o aumento da V_{oc} com o tempo de oxidação é balanceado pela diminuição da J_{sc} . No entanto, como a diminuição da J_{sc} é consequência da não-otimização do filme AR (ao menos em parte), esta diminuição pode ser corrigida

alterando a espessura do filme de TiO_2 depositado após a oxidação. Portanto, define-se aqui como “tempo de oxidação ideal” o t_{oxi} que resulta em maiores valores de V_{oc} ao invés de η . No caso com temperatura de oxidação de $800\text{ }^\circ\text{C}$, o melhor tempo de oxidação foi de 45 min.

As diferenças em passivação das superfícies das células solares observadas para diferentes tempos de oxidação também foram analisadas por meio da medida do tempo de vida dos portadores minoritários. As medidas realizadas nesse intuito estão mostradas na Tabela 5.6, onde são mostrados os tempos de vida medidos após as etapas de oxidação.

Observa-se que a passivação atribuída ao óxido é eficaz, já que o tempo de vida medido para a lâmina com óxido, na maioria dos casos, foi maior que a medida inicial, em HF. É importante lembrar, no entanto, que o τ medido após a oxidação também depende da corrente de saturação da junção presente na célula solar. Porém, esse fator atua para diminuir o τ_{eff} dos portadores minoritários. Portanto, pode-se concluir que o fato de o τ das lâminas oxidadas ser maior que o τ inicial é consequência da passivação do filme de SiO_2 . Quantitativamente, isso significa que a velocidade de recombinação da superfície passivada com SiO_2 é menor que a do HF, que é conhecida por apresentar S da ordem de 1 cm/s (YABLONOVITCH et al., 1986). É esse valor baixo de S que resulta nos altos valores de V_{oc} mostrados anteriormente.

Tabela 5.6: Tempos de vida inicial e pós-oxidação medidos para lâminas processadas com diferentes tempos de oxidação e temperatura de oxidação de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

t_{oxi} (min)	Espessura Óxido (nm)		τ inicial	τ pós-oxidação a seco
	Frontal	Posterior		
2	8,5	3,1	52	57
4	14,1	1,6	48	18
7	18,3	2,5	49	20
10	21,6	2,2	51	20
15	25,0	5,7	45	66
30	42,9	8,3	52	72
45	52,6	9,5	43	70
60	65,6	9,0	68	74
90	81,4	13,9	40	71

A dependência do tempo de vida com o tempo de oxidação apresenta as mesmas tendências observadas para a V_{oc} : o aumento do tempo de oxidação (e, portanto, da espessura do óxido) leva, em geral, a maiores valores de τ . Isto é, óxidos mais espessos resultam em menores valores da velocidade de recombinação de superfície e, portanto, aumentam o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários. A correlação entre τ e V_{oc} é evidenciada na Figura 5.6, confirmando a conexão direta entre V_{oc} , um dos parâmetros elétricos de interesse direto de células solares, e o tempo de vida dos portadores minoritários.

É interessante que, assim como para V_{oc} , o τ apresentou maior correlação com a espessura do óxido posterior do que com o tempo de oxidação em si. Isso indica que, possivelmente, a principal causa para o aumento da tensão de circuito aberto é a passivação adicional atribuída ao óxido crescido na face posterior. Essa mesma conclusão foi obtida na seção anterior, onde foi analisada a dependência da passivação das superfícies da célula com a temperatura de oxidação. É importante notar que isso não significa que o óxido da face frontal não está atuando como filme passivador, mas apenas que o aumento da espessura do óxido frontal não altera a passivação da face frontal apreciavelmente para espessuras maiores aproximadamente 25 nm.

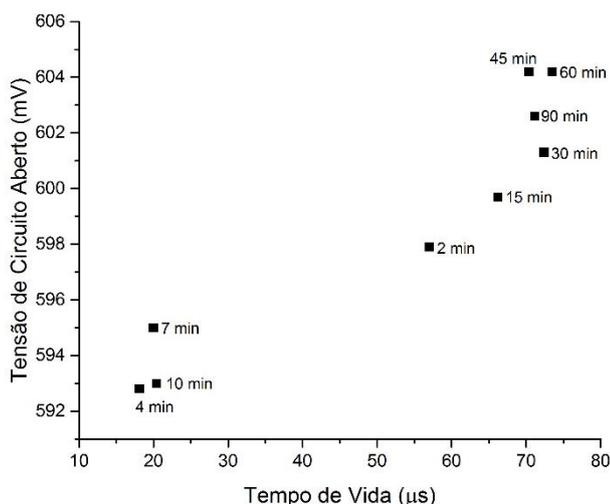
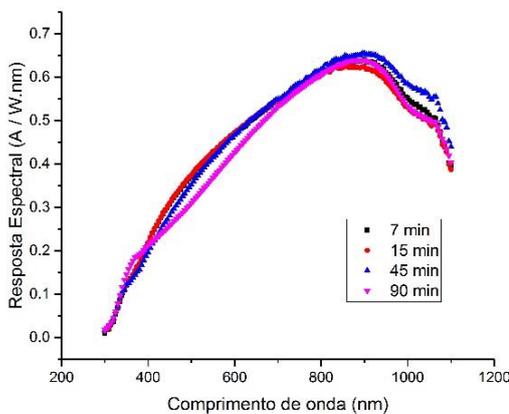


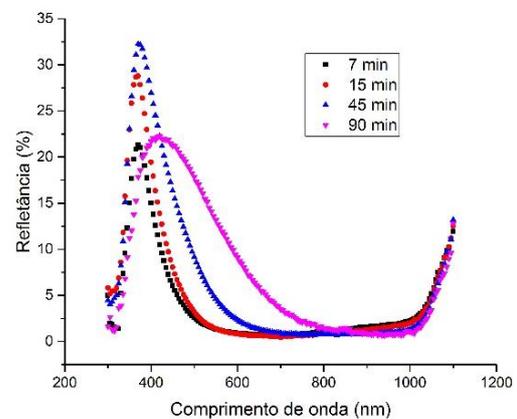
Figura 5.6: Relação entre os valores medidos de V_{oc} e τ para diferentes tempos de oxidação.

De fato, essa observação é confirmada pelas curvas de resposta espectral e eficiência quântica interna da Figura 5.7, que mostra que para baixos comprimentos de onda a EQI obtida para diferentes tempos de oxidação não se altera

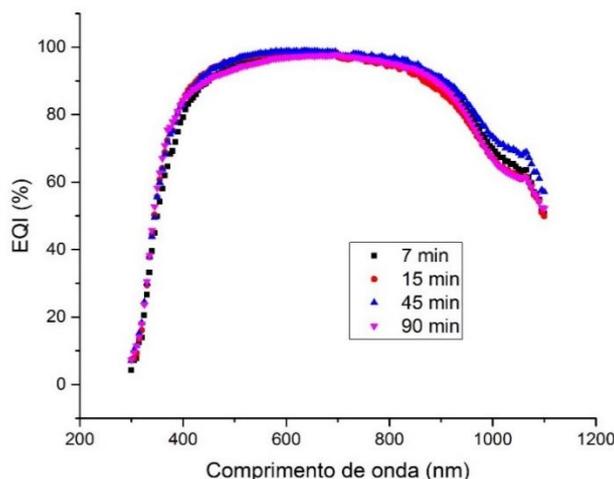
apreciavelmente. O aumento de passivação com a espessura do óxido pode ser consequência de dois fatores: (1) devido ao maior consumo de Si durante a oxidação, óxidos mais espessos levam a interface entre Si e SiO₂ a profundidades maiores em relação à superfície da célula, onde a concentração de defeitos é menor e, portanto, a velocidade de recombinação de superfície é menor; (2) em geral, óxidos mais espessos possuem mais cargas elétricas aprisionadas, causando passivação adicional por efeito de campo. Porém, como discutido na Seção 2.2.2, a presença de cargas positivas numa superfície tipo *p* causaria depleção ou inversão dessa superfície, fazendo com que as concentrações de elétrons e lacunas sejam mais próximas uma da outra e aumentando *S* devido ao mecanismo SRH. Ou seja, o aumento de cargas positivas no óxido da face posterior degradaria a passivação desta superfície, comportamento contrário ao observado na Figura 5.7c e nas dependências da *V_{oc}* e de *τ* com a espessura do óxido posterior nas Tabelas 5.5 e 5.6. Espera-se, portanto, que a passivação adicional causada por óxidos mais espessos seja consequência da profundidade maior das interfaces entre Si e SiO₂ obtidas com maiores espessuras.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.7: (a) Resposta espectral, (b) refletância e (c) eficiência quântica interna para quatro tempos de oxidação diferentes.

A partir das curvas de refletância, nota-se que o motivo do decaimento da J_{sc} com o aumento do tempo de oxidação é, de fato, o aumento da refletância das células solares causado pelo filme de SiO_2 introduzido entre o substrato e o filme AR. Porém, a partir das curvas de EQI, nota-se que, para comprimentos de onda maiores que ~ 1000 nm, a célula solar com tempo de oxidação de 45 minutos foi a que apresentou maior EQI, corroborando a interpretação de que é a passivação da superfície posterior que causa o aumento da V_{oc} das células solares apresentadas na Tabela 5.5.

Na Tabela 5.7 estão demonstradas as mesmas tendências observadas anteriormente, mas para o caso onde os filmes de SiO_2 foram crescidos na temperatura de 860 °C. Em particular, observa-se novamente que a V_{oc} aumenta com o tempo de oxidação até aproximadamente 30 minutos. Para $t_{oxi} > 30$ min, observa-se uma diminuição da V_{oc} . A J_{sc} , por outro lado, diminui com o aumento do tempo de oxidação, assim como no caso onde a temperatura de oxidação era 800 °C. Nota-se também que o melhor tempo de oxidação para a temperatura de oxidação de 860 °C é de 30 min, correspondendo a espessuras do óxido de 57 nm na face frontal e de 14 nm na face posterior, comparável às espessuras de 53 nm na face frontal e de 10 nm na face posterior obtidas para o tempo de oxidação de 45 min e temperatura de 800 °C.

Tabela 5.7: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO₂ térmico em função do tempo de oxidação, com temperatura de oxidação fixa em 860 °C.

t_{oxi} (min)	Número de Amostras	Espessura Óxido (nm)		V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
		Frontal	Posterior				
7	4	18,5	4,9	601,9 ± 0,7	33,2 ± 0,1	0,793 ± 0,003	15,9 ± 0,1
30	3	57,5	14,4	604,9 ± 0,1	32,3 ± 0,1	0,790 ± 0,003	15,4 ± 0,1
45	4	74,0	16,8	603,5 ± 0,9	31,3 ± 0,2	0,789 ± 0,008	14,9 ± 0,2
60	3	85,2	19,6	602,5 ± 0,8	31,0 ± 0,1	0,789 ± 0,003	14,8 ± 0,1

5.3. Otimização do Filme Antirreflexo

Na Tabela 5.8 estão apresentados os parâmetros elétricos das células solares oxidadas com temperatura de 800 °C e tempo de 45 min em função da espessura do filme AR de TiO₂. Observando os valores de J_{sc} , fica evidente a diminuição da refletância das células com a redução da espessura do filme AR até valores de 20 nm.

A Figura 5.8 mostra a refletância, resposta espectral e EQI das células com filme AR de 10 e 25 nm de espessura. Como se observa na Figura 5.8b, a refletância da célula com filme de 25 nm é menor do que a de 10 nm na região de interesse $500 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$. Na Figura 5.8a, nota-se que a resposta espectral da célula solar com óxido de 25 nm foi superior no infravermelho próximo, indicando que o tempo de vida dessa lâmina foi maior que o da lâmina com óxido de 10 nm.

Tabela 5.8: Parâmetros elétricos das células solares com passivação de SiO₂ térmico em função da espessura do filme AR de TiO₂, com temperatura de oxidação de 800 °C e tempo de oxidação de 45 min.

d (nm)	Número de Amostras	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
10	3	606,3 ± 0,8	33,7 ± 0,3	0,785 ± 0,002	16,1 ± 0,2
15	4	604,9 ± 0,3	33,5 ± 0,1	0,783 ± 0,002	15,9 ± 0,1
20	5	596 ± 3	35,2 ± 0,3	0,770 ± 0,007	16,1 ± 0,3
25	3	597 ± 2	35,0 ± 1,5	0,779 ± 0,002	16,3 ± 0,7
30	3	601 ± 2	34,9 ± 0,8	0,759 ± 0,011	15,9 ± 0,6
35	3	601 ± 2	34,9 ± 0,8	0,759 ± 0,011	15,9 ± 0,6
60	3	604,2 ± 0,5	33,4 ± 0,2	0,790 ± 0,008	15,9 ± 0,1

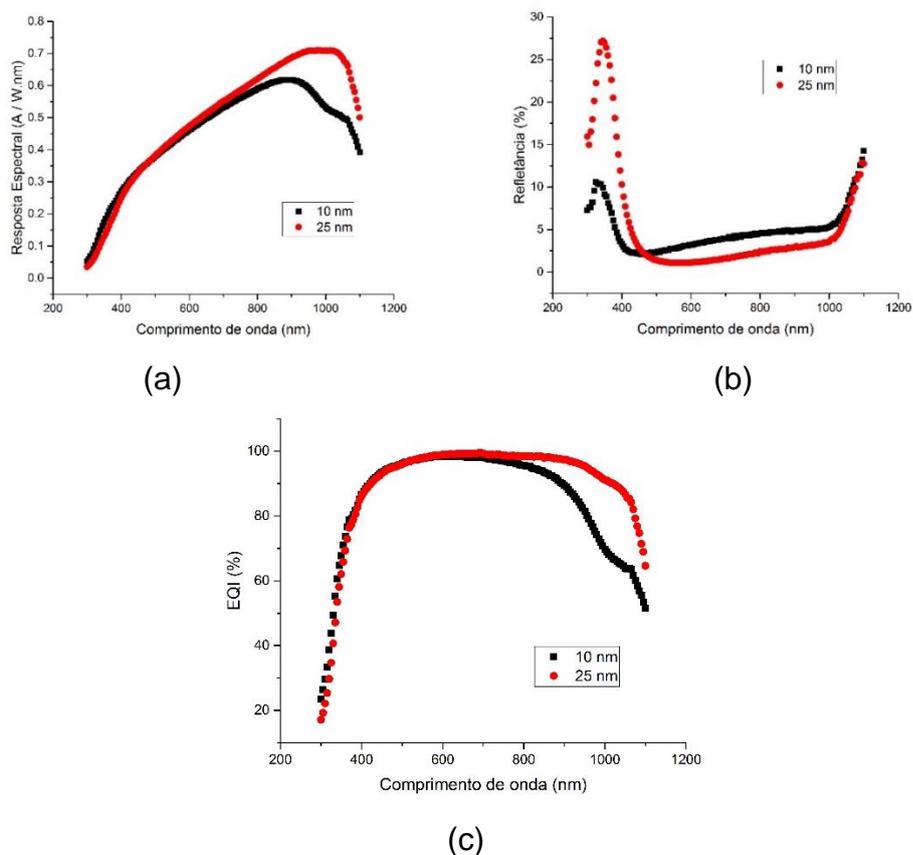


Figura 5.8: (a) Resposta espectral, (b) refletância e (c) eficiência quântica interna das células com filmes AR de 10 e 25 nm.

Presume-se que a V_{oc} reduzida obtida seja consequência de o tempo de vida inicial da lâmina ser inferior às demais, e não de alguma possível relação entre a espessura do filme AR e o tempo de vida dos portadores minoritários. De fato, para um filme AR de 25 nm, uma das células apresentou $V_{oc} = 598,6 \text{ mV}$, $J_{sc} = 36,0 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,777$ e $\eta = 16,8 \%$. Essa foi a célula mais eficiente obtida neste trabalho. No entanto, acredita-se que seja possível fabricar células ainda mais eficientes com essas mesmas etapas de fabricação, dado que a maior V_{oc} obtida foi de 607 mV e que não se espera que ela seja influenciada pela espessura do filme AR. Assim, se forem utilizadas lâminas com altos tempos de vida inicial, espera-se ser possível fabricar células com $V_{oc} \sim 605 \text{ mV}$, $J_{sc} \sim 36,0 \text{ mA/cm}^2$, $FF \sim 0,78$ e $\eta \sim 17 \%$. Essa eficiência é consideravelmente elevada em comparação aos padrões das células solares de silício da indústria, com eficiências da ordem de 15 % a 16 %.

5.4. Características Elétricas de Células Solares com e sem SiO_2

Na Figura 5.9 estão mostradas as curvas J-V das duas células solares mais eficientes com passivação de SiO₂, onde o óxido foi produzido com temperatura de 800 °C e tempo de oxidação de 45 min, e sem passivação de SiO₂. As demais condições de fabricação foram mantidas fixas, exceto pela espessura do filme de TiO₂, que é de 60 nm para a célula sem SiO₂ e 25 nm para a célula com SiO₂. Nota-se que a célula solar com filme de SiO₂ apresenta J_{sc} maior por 2,3 mA/cm² e V_{oc} maior por 9 mV em relação à célula solar sem filme de SiO₂. A eficiência do dispositivo com passivação de SiO₂ foi de 16,8 %, enquanto a da célula sem SiO₂ foi de 15,1 %.

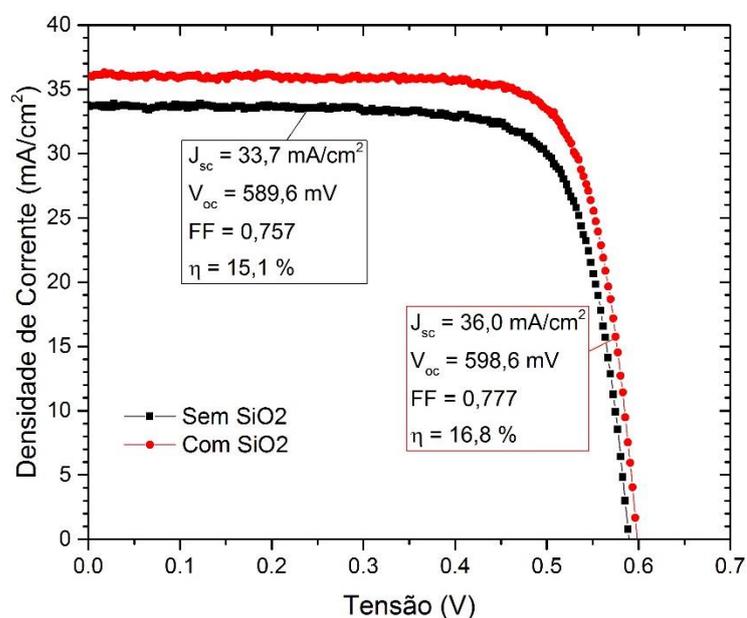


Figura 5.9: Curvas J-V das duas células solares mais eficientes com e sem SiO₂. Os demais parâmetros de fabricação não foram alterados, exceto a espessura do filme de TiO₂.

6. CONCLUSÕES E CONTINUIDADE

Em relação à limpeza de tubos de oxidação, pôde-se concluir que o Trans-LC não apresentou efeitos de limpeza para processos em temperatura de 1000 °C. Por outro lado, para a temperatura de 1100 °C, o Trans-LC foi parcialmente eficaz em coletar as impurezas presentes no tubo de oxidação. Além disso, os processos que mostraram menor contaminação foram aqueles onde a limpeza foi realizada durante a própria oxidação. Concluiu-se, portanto, que a limpeza com Trans-LC deve ser realizada em altas temperaturas e, preferencialmente, durante a oxidação. Em relação aos diferentes tipos de lâmina de Si, observou-se que todas as lâminas Si-FZ, que possuíam maiores tempos de vida, foram degradadas pelo processo térmico, isto é, que o Trans-LC não foi eficaz em limpar os tubos de oxidação para esses casos. Por outro lado, para as lâminas Si-Cz-grau solar, com τ menor, o Trans-LC foi capaz de manter o tempo de vida das amostras. Inclusive, para oxidações realizadas entre 1000 a 1100 °C, foram observados aumentos do tempo de vida da base dos portadores de carga minoritários em lâminas Si-Cz com óxidos espessos, indicando que a oxidação com Trans-LC resultou em *gettering* químico de impurezas nessas lâminas.

As medidas de tempo de vida dos portadores minoritários para lâminas oxidadas indicaram que a velocidade de recombinação de superfície diminuiu com a presença do filme de SiO₂. De fato, num grande número de casos observou-se um tempo de vida maior para passivação com SiO₂ do que com HF, que é conhecido por apresentar uma velocidade de recombinação de superfície baixa, da ordem de 1 a 10 cm/s. Essa conclusão também é corroborada pelos maiores valores de V_{oc} obtidos para células solares produzidas com o filme de SiO₂ em comparação à V_{oc} de dispositivos sem filme de SiO₂.

Também foi observada uma leve dependência da passivação com a espessura do óxido crescido na face posterior. Maiores níveis de passivação foram alcançados para maiores espessuras de SiO_2 , o que foi interpretado como consequência de uma maior profundidade da interface Si- SiO_2 para óxidos mais espessos. Por outro lado, também foram notadas quedas no tempo de vida dos portadores minoritários e na tensão de circuito aberto para temperaturas e/ou tempos de oxidação elevados. Levando esses dois efeitos em conta, os tempos e temperaturas de oxidação de 800 °C e 45 min e de 860 °C e 30 min apresentaram os melhores resultados de V_{oc} e, de fato, resultaram em filmes de SiO_2 de aproximadamente mesma espessura: ~55 nm para a face frontal (dopada com fósforo) e ~15 nm para a face posterior (dopada com boro).

Os resultados referentes à refletância das células solares mostraram que filmes espessos de SiO_2 interferem nas propriedades do filme AR de forma a aumentar a refletância da célula. No entanto, este problema foi corrigido diminuindo a espessura do filme de TiO_2 depositado. De fato, para as duas melhores oxidações, de 800 °C/45 min e 860 °C/30 min, um aumento de 2 a 3 mA/cm^2 foi observado na J_{sc} das células solares com filmes de TiO_2 de 25 nm em comparação às células com 60 nm de TiO_2 .

Os resultados obtidos demonstraram a alta qualidade dos filmes finos de SiO_2 crescidos termicamente para fins de passivação de células solares. Foram observados aumentos de 9 mV na V_{oc} e 2,3 mA/cm^2 na J_{sc} das células solares com filme de SiO_2 em comparação com dispositivos sem óxido, indicando que a passivação com óxido produzido termicamente foi eficaz. A célula solar mais eficiente apresentou eficiência de 16,8 %.

Como proposta de continuidade ao trabalho, sugere-se o estudo da dependência dos mecanismos de contaminação e geração de defeitos nas lâminas de silício com o tempo e temperatura de oxidação para lâminas de Si de grau solar. Possivelmente, o conhecimento de métodos de evitar ou eliminar os efeitos destas impurezas permitirá o crescimento de óxidos em maiores temperaturas, produzindo óxidos com menores concentrações de defeitos na interface entre Si e SiO_2 .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABERLE, A. G. **Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation and Analysis**. 1st. ed. Sydney: Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, 1999.

ABERLE, A. G. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 8, n. 5, p. 473–487, set. 2000.

BOWDEN, S.; HONSBURG, C. **PVCDROM**. Disponível em: <<http://pveducation.org/pvcdrom>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

CAMPBELL, S. A. **Fabrication Engineering at the Micro- and Nanoscale**. Third ed. New York: Oxford University Press, Inc., 2008.

CONTRERAS, M. A. et al. Wide Bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency. **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, v. 15, n. February 2013, p. 659–676, 2007.

CUEVAS, A.; MACDONALD, D. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. **Solar Energy**, v. 76, p. 255–262, 2004.

DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 12, p. 3770–3778, 1965.

DEAL, B. E.; SKLAR, M. Thermal Oxidation of Heavily Doped Silicon. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 112, n. 4, p. 430, 1965.

DIMROTH, F. et al. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 22, n. 3, p. 277–282, mar. 2014.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

GHANDHI, S. K. **VLSI Fabrication principles: Silicon and gallium arsenide**. Second ed. Troy, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

GREEN, M. A. **Solar Cells - Operating Principles, Technology and System Application**. 1st. ed. Sydney: Prentice-Hall, Inc., 1992.

GREEN, M. A. **Silicon Solar Cells - Advanced Principles & Practice**. 1st. ed. Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems, 1995.

HERZINGER, C. M. et al. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 6, p. 3323, 1998.

HO, C. P.; PLUMMER, J. D. Si / SiO₂ Interface Oxidation Kinetics : A Physical Model for the Influence of High Substrate Doping Levels II . Comparison with Experiment and Discussion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, n. 9, p. 1516–1522, 1979.

HOCHBERG, A. K.; LAGENDIJK, A.; ROBERTS, D. A.; AGNY, R.; ANDERS, B.; COTNER, R.; JEWETT, J.; MULREADY, J.; TRAN, M.; TRIPLETT, B. B.; WERMER P. A new liquid chlorine source for silicon oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, L117-L118, 1992.

IEA-PVPS. **2015 Trends in Photovoltaic Applications - Survey Report of Selected IEA Countries between 1992 and 2014**. 2015.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3rd. ed. New York: Wiley, 1998. v. 15

JAEGER, R. C. **Introduction to Microelectronic Fabrication**. 1st. ed. New Jersey: Addison-Wesley Publishing Company, 1988.

LUKE, K. L.; CHENG, L. J. Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity. **Journal of Applied Physics**, v. 61, n. 6, p. 2282, 1987.

LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 1st. ed. Chichester, UK: Wiley, 2003. v. 1

MARKVART, T.; CASTAÑER, L. Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications. p. 1015, 2003.

MASSOUD, H. Z.; PLUMMER, J. D.; IRENE, E. A. Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, n. 11, 1985.

MCKELVEY, J. P. **Solid State and Semiconductor Physics**. New York: Harper & Row, 1984.

NISHI, Y.; DOERING, R. **Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, EUA. 2008.

REINHARDT, K. A.; KERN, W. **Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology**. 2nd. ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2008.

SCHMIDT, P. F. A Neutron Activation Analysis Study of the Sources of Transition Group Metal Contamination in the Silicon Device Manufacturing Process. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 128, n. 3, p. 630, 1981.

SHOCKLEY, W.; READ, W. T. Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. **Physical Review**, v. 87, n. 46, p. 835–842, 1952.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3rd. ed. New York, NY:

John Wiley & Sons, Inc., 2006.

TOMPKINS, H. G.; IRENE, E. A. **Handbook of Ellipsometry**. 1st. ed. New York: Springer, 2005.

TRIPLETT B. B.; TRAN, M.; AMINZADEH, M. The influence of preoxidation cleaning chemistry and wafer substrate on thin gate oxide defect density. **IEEE Wafer Level Reliability Workshop, Final Report**. pp. 92-98. 1992.

YABLONOVITCH, E. et al. Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces. **Physical Review Letters**, v. 57, n. 2, p. 249–252, 1986.

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Analysis of the Silicon Dioxide Passivation and Forming Gas Annealing in Silicon Solar Cells. **Solar World Congress 2015**, p. 9, 2015.

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de Tecnologias Industriais de Fabricação de Células Solares e Módulos Fotovoltaicos. **Relatório Final de Projeto FINEP**. Convênio FINEP 01.080635.00, ref 1359/08, 2012, p. 837.

ZANESCO, I.; MOEHLECKE, A. Desenvolvimento de Processos Industriais para Fabricação de Células Solares com pasta de Al e Passivação. **Relatório Final de Projeto**. Convênio ELETROSUL nº 1110140010, 2016, p. 379.